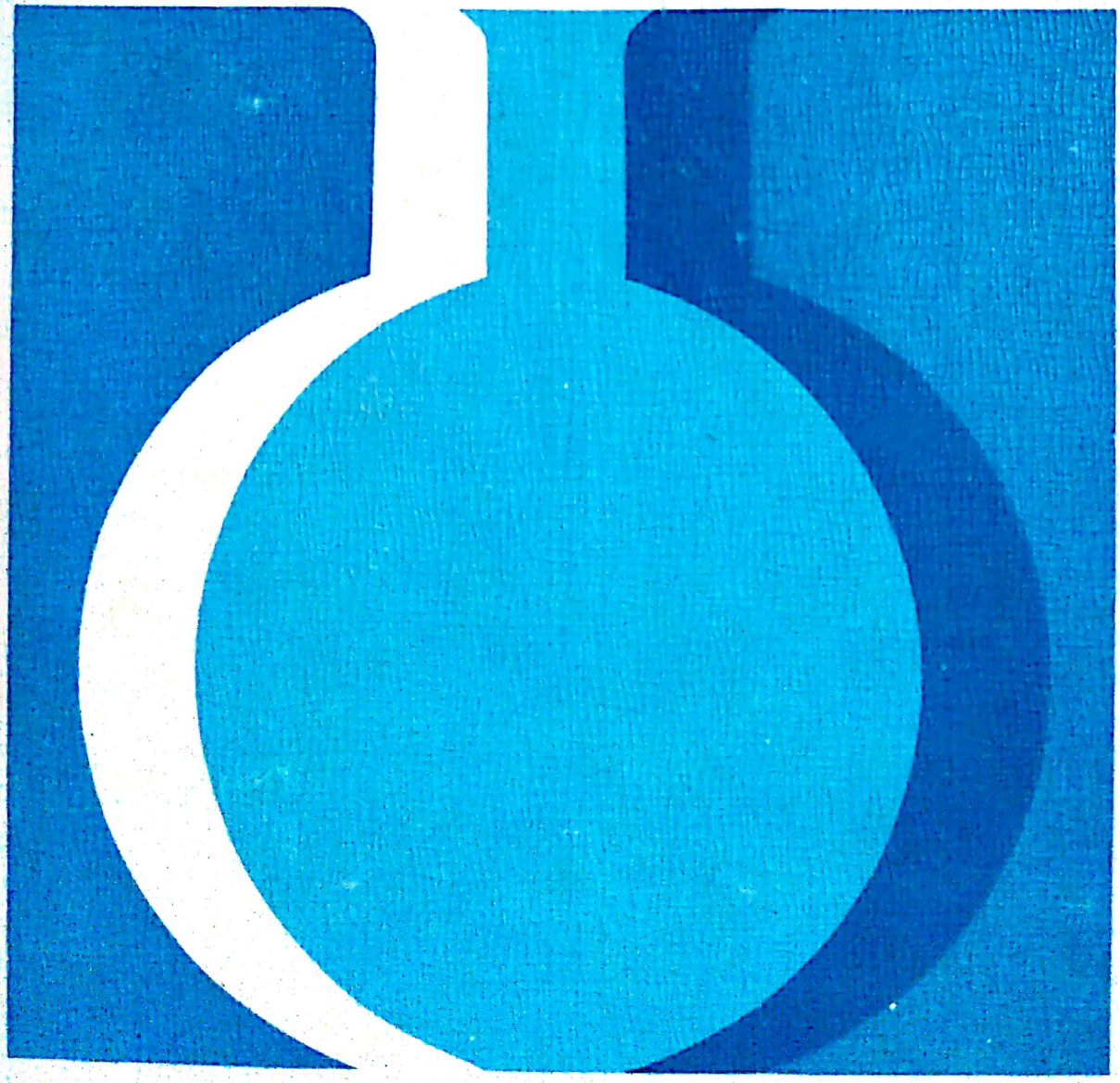
McClellan
Davis
Haenisch
MacNab
O'Connor

chimie: experiențe și principii

GHIDUL PROFESORULUI

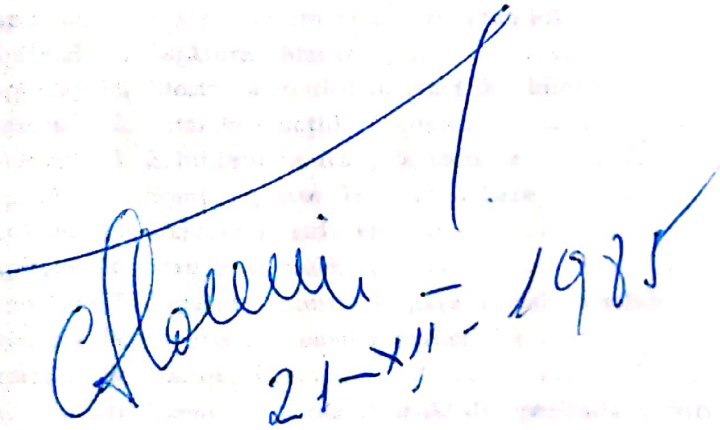


Scanned with OKEN Scanner

CHIMIE: experiențe și principii

Ghidul profesorului

A. L. McClellan, Joseph F. Davis Jr., L. Haenisch,
W. Keith MacNab, Paul R. O'Connor



EDITURA ȘTIINȚIFICĂ ȘI ENCICLOPEDICĂ
BUCUREȘTI, 1983

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

Sistematizarea Ghidului Profesorului 9

Capitolul 1. Chimia — o știință experimentală 11
Capitolul 2. Teoria atomică 42
Capitolul 3. Principiile reacțiilor chimice 79
Capitolul 4. Starea gazoasă 104
Capitolul 5. Lichide și solide. O extindere a teoriei cinetice 132
Capitolul 6. Soluții, solubilitate și ioni 154
Capitolul 7. Ordinea atomilor 185
Capitolul 8. Structura atomului 201
Capitolul 9. Modele pentru structura atomică 223
Capitolul 10. Legătura chimică 263
Capitolul 11. Efecte energetice în reacțiile chimice 298
Capitolul 12. Vitezele reacțiilor chimice 323
Capitolul 13. Echilibrul în reacțiile chimice 359
Capitolul 14. Soluții apoase de acizi și baze 402
Capitolul 15. Oxidare și reducere 440
Capitolul 16. Structura moleculară 482
Capitolul 17. Legătura chimică în gaze, lichide și solide 514
Capitolul 18. Chimia compușilor carbonului 553
Capitolul 19. Halogenii 588
Capitolul 20. Elementele tranziționale din perioada a patra 606
Capitolul 21. Radioactivitatea și transformările nucleare 627

Scanned with OKEN Scanner

CÎTEVA OBSERVAȚII INTRODUCTIVE

CONCEPȚIA GENERALĂ A CĂRȚII

Chimie: experiențe și principii adoptă concepția programului de studiu al chimiei (CHEM Study) după care dealtfel a fost elaborată. După cum se menționează în titlu, experiențele sînt folosite pentru a enunța și a prezenta principiile. Ambele aspecte, principiile și experiențele, sînt continuu reliefate în cadrul discuțiilor și în rezolvarea problemelor. Chimia descriptivă nu este neglijată dar se fac referiri la ea mai mult pentru a întări noțiunile studiate și nu ca exercițiu de memorie. Chimia se învață ca o știință: se acumulează mai întîi faptele și apoi se dispun în scheme raționale care pun în evidență regularități ce duc la înțelegerea naturii.

SISTEMATIZAREA MANUALULUI

Se poate considera că Manualul este sistematizat în șapte părți:

Introducere	(Capitolul 1)
Teoria atomică și noțiunea de mol	(Capitolele 2-3)
Teoria cinetică	(Capitolele 4-6)
Structura atomică și legătura chimică	(Capitolele 7-10)
Principiile reacțiilor chimice	(Capitolele 11-15)
Structura moleculară	(Capitolele 16-18)
Aplicarea principiilor la chimia descriptivă	(Capitolele 19-21)

Toate aceste părți componente se întrepătrund în mare măsură. Noțiunile fundamentale sînt introduse în prima parte, dezvoltate în a doua și a treia, și aplicate în a patra și a cincea. Primele trei părți cuprind multă chimie descriptivă, deși principala pondere nu se acordă acestui subiect. Ultimele două părți sînt destinate chimiei descriptive, însă noțiunile fundamentale sînt iar și iar folosite și punctate în mod deliberat. Această sistematizare este importantă pentru profesor.

EXERCIȚII

Aceste probleme incluse în textul Manualului trebuie rezolvate pe rînd de elev la timpul potrivit. Ele își propun să-l ajute pe elev să se autoverifice dacă a înțeles materialul parcurs. De cele mai multe ori materialul care urmează presupune că elevul s-a gîndit la exercițiul respectiv.

Scanned with OKEN Scanner

CONCEPȚIA GENERALĂ A CĂRȚII

Chimie: experienţe şi principii adoptă concepţia programului de studiu al chimiei (CHEM Study) după care dealtfel a fost elaborată. După cum se menţionează în titlu, experienţele sînt folosite pentru a enunţa şi a prezenta principiile. Ambele aspecte, principiile şi experienţele, sînt continuu reliefate în cadrul discuţiilor şi în rezolvarea problemelor. Chimia descriptivă nu este neglijată dar se fac referiri la ea mai mult pentru a întări noţiunile studiate şi nu ca exerciţiu de memorie. Chimia se învaţă ca o ştiinţă: se acumulează mai întîi faptele şi apoi se dispun în scheme raţionale care pun în evidenţă regularităţi ce duc la înţelegerea naturii.

SISTEMATIZAREA MANUALULUI

Se poate considera că Manualul este sistematizat în şapte părţi:

Introducere	(Capitolul 1)
Teoria atomică şi noţiunea de mol	(Capitolele 2-3)
Teoria cinetică	(Capitolele 4-6)
Structura atomică şi legătura chimică	(Capitolele 7-10)
Principiile reacţiilor chimice	(Capitolele 11-15)
Structura moleculară	(Capitolele 16-18)
Aplicarea principiilor la chimia descriptivă	(Capitolele 19-21)

Toate aceste părţi componente se întrepătrund în mare măsură. Noţiunile fundamentale sînt introduse în prima parte, dezvoltate în a doua şi a treia, şi aplicate în a patra şi a cincea. Primele trei părţi cuprind multă chimie descriptivă, deşi principala pondere nu se acordă acestui subiect. Ultimele două părţi sînt destinate chimiei descriptive, însă noţiunile fundamentale sînt iar şi iar folosite şi punctate în mod deliberat. Această sistematizare este importantă pentru profesor.

EXERCIȚII

Aceste probleme incluse în textul Manualului trebuie rezolvate pe rînd de elev la timpul potrivit. Ele îşi propun să-l ajute pe elev să se autoverifice dacă a înţeles materialul parcurs. De cele mai multe ori materialul care urmează presupune că elevul s-a gîndit la exerciţiul respectiv.

Scanned with OKEN Scanner

ÎNTREBĂRI ŞI PROBLEME

Numărul mare de întrebări de la sfîrşitul fiecărui capitol este clasificat după paragraful de care este legată întrebarea şi după dificultate (vezi *Program şi materiale ajutătoare* al fiecărui capitol). Desigur că numărul de probleme este mai mare decît cel strict necesar, cu excepţia claselor cu program intensiv. Probabil că aproximativ jumătate sau două treimi sînt potrivite pentru majoritatea claselor şi rămîne să apreciaţi singuri numărul şi nivelul convenabil fiecărei clase.

Răspunsurile date în Ghidul profesorului sînt în general mult mai complete decît cele pe care le-ar putea da majoritatea elevilor, dar ele pot servi ca model pentru discuţia cu clasa şi furnizează indicaţiile necesare pentru satisfacerea elevilor mai curioşi. Uneori se dau indicaţii pentru a sugera greşelile posibile în stabilirea unor concluzii valabile.

VOCABULAR

S-a acordat o atenţie deosebită pentru crearea unui vocabular adecvat şi îmbogăţirea lui. Termenii tehnici sînt introduşi în mod voit, iar în cazurile în care termenii nu sînt definiţi în mod explicit s-au introdus parafraze autoexplicative. Frazele care vehiculează noţiuni mai dificil accesibile sînt exprimate cît mai simplu posibil. Pe de altă parte, îmbogăţirea vocabularului este realizată prin fraze în care contextul defineşte simplu cuvîntul cheie şi care nu conţin noţiuni fundamentale.

LUCRĂRILE DE LABORATOR

Lucrările de laborator sînt considerate în mod diferit decît în majoritatea programelor convenţionale. În cadrul acestui program, elevul este deseori trimis la laborator pentru a cerceta proprietăţile naturii înainte ca ele să fie discutate în clasă. Elevul adună unele date, adică îşi formează o bază experimentală pentru înţelegerea noţiunilor pe care apoi profesorul le dezvoltă în lecţia următoare. Acest procedeu este mai bun decît cel de a trimite pe elev în laborator ca să verifice generalizările enunţate în Manual sau de profesor.

Majoritatea experienţelor vor fi precedate de o scurtă discuţie asupra problemelor legate de tehnica experimentală şi vor fi urmate de o discuţie avînd drept scop dezvoltarea sistematică a principiilor respective. Experienţele sînt descrise pentru lucru la scara obişnuită. La cîteva experienţe s-ar putea folosi o scară semimicro făcînd fireşte anumite modificări. Deoarece o reducere a dimensiunii probei ar putea mări erorile de cîntărire, trebuie acordată o atenţie deosebită acestei posibilităţi înainte de a reduce scara experienţelor care necesită cîntăriri. O referinţă utilă este *Semimicro Experiments for the CHEM Study Program* (Experienţe semimicro pentru programul CHEM Study), J.F. Schaff, K.H. Niedfeldt şi J.M. Brewders, D.C. Heath &Co., Boston, 1966.

Scanned with OKEN Scanner

FILME ȘI DEMONSTRAȚII

În cadrul cursului, lucrările propriu-zise de laborator sînt înlocuite, atunci cînd este cazul, cu mijloace vizuale de prezentare. Demonstrațiile sînt descrise în detaliu, iar Manualul consideră că ele au fost efectuate la momentul indicat.

TESTE

S-au pregătit separat și o serie de examinări. Fiecare set cuprinde 7 teste, fiecare referindu-se la 2—3 capitole, plus un set de teste pentru sfîrșitul semestrului și unul pentru sfîrșitul anului. Acestea sînt teste în care trebuie să se aleagă un răspuns corect din mai multe posibilități pentru a stabili dacă elevul stăpînește conținutul cursului, adică dacă înțelege destul de bine principiile esențiale astfel încît să le aplice la situații noi sau similare. Testele se pot procura de la D.C. Heath and Co., 125 Spring Street, Lexington, Mass. 02173.

INFORMAȚII SUPLIMENTARE

Anexele (din Manual și din Manualul de Laborator) conțin o serie de informații suplimentare. Reamintiți din cînd în cînd acest lucru elevilor. În plus, Indexul este la îndemînă pentru a obține orice informație din Manual. Încurajați utilizarea acestor surse de informații arătînd elevilor că le folosiți frecvent.

Scanned with OKEN Scanner

SISTEMATIZAREA GHIDULUI PROFESORULUI

Fiecare capitol este sistematizat după schema de mai jos. În această schemă se prezintă pe scurt conținutul fiecărui paragraf.

Primele patru rubrici oferă o vedere de ansamblu rapidă a capitolului și pot fi considerate ca o formă prescurtată a ghidului. Paragrafele intitulate *Tratare* și *Răspunsuri la exerciții și probleme* conțin informații detaliate pentru materialul specific din Manual. Paragraful *Discutarea principiilor de bază* tratează principiile chimice importante și filozofia științei. Acest paragraf își propune să vă ajute, oferindu-vă date suplimentare pentru a dezvolta conținutul lecțiilor pe care le predați, dar nu se adresează elevului.

În plus există un Index al Ghidului profesorului pentru a regăsi ușor unele informații specifice.

SCOP ȘI METODICĂ

Aproximativ o pagină discutînd concepția generală a capitolului.

REZUMAT

Foarte scurt, folosind numărul paragrafelor pentru a corela noțiunile cu Manualul.

NOȚIUNI NOI

O scurtă listă (5—10 rubrici) a *principalelor* noțiuni noi — lucrurile pe care elevul trebuie să le învețe din capitolul respectiv.

PROGRAM ȘI MATERIALE AJUTĂTOARE

Se propune o ordine de predare a lecțiilor în clasă și în laborator. Se arată și legătura dintre exerciții și probleme cu paragrafele din Manual, indicîndu-se totodată gradul de dificultate al problemei.

TRATARE

O discuție pe paragrafe a materialului din Manual. Sînt incluse întrebări și idei tipice despre modul în care trebuie tratată fiecare noțiune, cu exemple și sugestii suplimentare. Fiecare experiență și demonstrație este discutată separat.

Scanned with OKEN Scanner

MATERIAL SUPLIMENTAR

Indică monografiile, articolele și cărțile pentru lectura elevilor și referințe pentru profesor. Deseori sînt incluse și scurte descrieri.

DISCUTAREA PRINCIPIILOR DE BAZĂ

Material referitor la principiile chimice și la filozofia științei destinat profesorului. Va fi folosit doar incidental în cadrul discuțiilor în clasă.

RĂSPUNSURI LA EXERCIȚII ȘI PROBLEME

Exercițiile și problemele sînt date cu răspunsurile complete. Se dă un răspuns model pentru elevi, însoțit frecvent de o discuție mai cuprinzătoare.

PROBLEME PROPUSE PENTRU TESTE

S-a dat un număr mult mai mare de întrebări, cu răspunsurile corespunzătoare, decît este necesar pentru un test. Răspunsurile la întrebări se dau lăsîndu-i pe elevi să consulte Manualul. S-au propus întrebări pentru capitolele 1-17. Celelalte capitole care au mai rămas pot fi tratate în mod diferit în funcție de scopul urmărit de fiecare profesor. Ca atare nu s-au inclus teste pentru aceste capitole.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 1

CHIMIA: O ȘTIINȚĂ EXPERIMENTALĂ

SCOP ȘI METODICĂ

În primul capitol se tratează știința ca o activitate umană. Trebuie făcut mai mult decît să descriem doar activitățile științei, vrem să dăm elevului un sens al semnificațiilor acestor activități. Pentru mulți elevi, această lecție ar putea să reprezinte prima lor experiență educativă, care în mod voit nu se mărginește la întrebări cum ar fi: „care sînt faptele acceptate prin autoritate științifică?" sau „cum se corelează aceste fapte cu alte cunoștințe (adică cum sînt ele explicate)?" Poate că pentru prima dată elevul își va pune întrebarea: „Cum se observă fenomenele"? sau „Ce *înseamnă* să 'explici' un fenomen?". Răspunsurile la ultimele două întrebări reprezintă mesajul acestui capitol, cel mai abstract mesaj al întregului curs.

Răspunsul la asemenea întrebări implică introspecția — un proces dificil pentru mulți dintre noi. În plus, noțiunile din acest capitol sînt probabil cele mai importante din toată cartea. Acest lucru este valabil pentru toți elevii, atît cei ce vor continua să mai aibă de-a face cu știința, cît și ceilalți. Ei trebuie să capete o imagine corectă asupra principiilor fundamentale ale științei și asupra semnificațiilor, limitărilor și scopurilor acestor principii.

Deoarece mesajul acestui capitol este important și deoarece este abstract, el a fost enunțat cu grijă, într-un limbaj simplu, și exprimat prin metafore familiare. Textul a fost despuiat de zorzoanele formale caracteristice unui sistem supraorganizat. În acest fel noțiunile fundamentale sînt plasate în centrul atenției.

REZUMAT

Activitățile științei (1-1) sînt prezentate în cadrul unei discuții generale.

Observația și descrierea (1-2) evidențiază prima etapă importantă a metodei științifice. Experiențele 1 și 2 sînt o introducere în experiența de laborator.

Căutarea regularităților (1-3) introduce o activitate care poate fi nouă pentru elev. Este atît de esențial de a-l face pe elev să înțeleagă metoda, încît aceasta a fost ilustrată mai întîi printr-un exemplu netehnic: analogia cu „copilul pierdut". Urmează apoi un exemplu chimic referitor la proprietățile gazelor (1-4) și în particular la relația dintre presiune și volum (1-5).

Paragraful „Să ne întrebăm de ce?" (1-6) începe cu un caz general și conduce apoi la modelul de particule al gazelor. Se dezvoltă folosirea analogiilor bine înțelese pentru a răspunde la întrebările „de ce".

Scanned with OKEN Scanner

Metodele de comunicare sînt ilustrate prin cuvinte, ecuații și grafice, aplicate la relația $PV =$ constant (1-7).

Incertitudinea rezultă din aparatura și tehnica de lucru utilizată (1-8) și din modurile în care se combină datele (1-9). Un paragraf recapitulativ repetă principalele etape: observă, găsește regularități, întreabă-te de ce și comunică.

NOȚIUNI NOI

1. Tratarea științifică a problemelor
2. Explicații și modele
3. Incertitudini în măsurări
4. $P \times V =$ constant, la T dat
5. Prezența subunităților — atomii — în moleculele gazelor.

PROGRAM ȘI MATERIALE AJUTĂTOARE

În tabel se redă pe scurt corelarea dintre lucrările de laborator, probleme și discuțiile cu clasa. Tabelul cuprinde diversele paragrafe ale textului împreună cu experiențele și demonstrațiile intercalate în locurile considerate optime. Timpul necesar pentru fiecare experiență este dat în Manualul de laborator. Trebuie să organizați activitatea clasei și să introduceți testele după cum apreciați că este necesar.

Dacă experiențele sînt plasate între două paragrafe, așa cum este experiența 2 înaintea paragrafului 1-3, ordinea trebuie strict urmată pentru a respecta ordinea firească a elevului care mai întîi observă, apoi găsește regularitatea și așa mai departe. S-a mai menționat oportunitatea exercițiilor și problemelor și s-a dat și o apreciere a gradului de dificultate a problemelor.

PROGRAM ȘI MATERIALE AJUTĂTOARE

Timp sugerat: 10 zile

Paragraful din text	Tema și alte activități	Exerciții	Probleme		
			ușoare	medii	grele
	Exp. 1. Observă lumînarea				
1—1	Activitățile științei				
1—2	Observația		1—3		
	Exp. 2. Observă reacția				
1—3	Regularități		4,6	5	
	Exp. 3. Densitatea				
1—4	Gaze	1	7,8		
1—5	Presiune-volum		13—16, 19	12	
	Demonstrația 1. Presiunea				
1—6	Să ne întrebăm de ce		17, 18		
1—7	Comunicarea	2		20	21
	Exp. 4. Cîntărirea				
1—8	Incertitudinea		22, 23,	9*, 10*	11*
1—9	Incertitudinea unei valori derivate	3,4			
1—10	Recapitulare				

* Trebuie rezolvate după experiența 4.

Scanned with OKEN Scanner

TRATARE

Introducere

Înaintea primei ore de clasă este important să înţelegeţi că unele din procedeele recomandate iniţial pot diferi de metoda obişnuită de lucru a fiecăruia. De obicei, profesorii fac activităţi de rutină în prima sau a doua zi de şcoală, activităţi cum ar fi verificarea manualelor, aşezarea în bănci, verificarea dulapurilor şi alte activităţi scriptologice. Sînteţi rugaţi pentru cursul de faţă să amînaţi cît mai mult aceste activităţi şi în prima zi, după cîteva observaţii introductive, să trimiteţi elevul în laborator să-şi înceapă propriile observaţii. Va reveni curînd în laborator pentru a observa o reacţie chimică (Experienţa 2) şi o regularitate (Experienţa 3). Este posibil să manifestaţi o anumită reţinere faţă de această metodă, aşa cum s-a întîmplat cu o serie de profesori care au încercat-o, spunîndu-se că „Da, această metodă pare bună pe hîrtie, dar nu se poate aplica în situaţia mea". Dacă aceasta este şi părerea dumneavoastră vă asigurăm că acei profesori care au încercat *efectiv* metoda, s-au convins apoi că într-adevăr *merge* şi că pînă atunci nu au avut niciodată un asemenea succes la un început de an.

Lecţiile din primul capitol şi experienţele respective au drept scop să provoace elevului o simpatie pentru „activităţile ştiinţei". El trebuie să devină conştient că ştiinţa se bazează pe observaţie; că observaţia trebuie obligatoriu să conţină incertitudini; că plecînd de la observaţii se caută apoi regularităţile şi că de la regularităţi apare cea de a treia activitate de bază a ştiinţei — întrebarea „de ce?".

Programul care trebuie urmat a fost astfel aranjat încît aceste noţiuni să devină parte integrantă din experienţa elevului într-o anumită ordine. El începe cu propria lui observaţie a unei lumînări care arde şi a unei reacţii. Găseşte apoi o regularitate din datele experimentale. Fiind angajat în aceste activităţi reale, el poate corela direct discuţia formală cu propriile sale experienţe. Aceste prime încercări de măsurare îl pregătesc totodată să înţeleagă sursa incertitudinii în măsurări.

Urmează

Exp. 1. OBSERVAŢIA ŞTIINŢIFICĂ ŞI DESCRIEREA

1—1. Activităţile ştiinţei

Se discută etapele fundamentale ale metodei ştiinţifice. Elevul trebuie să fie făcut să simtă că aceasta este o cale omnipotentă pentru cunoaştere. De fapt mulţi dintre ei cunosc metoda. Oricare roman poliţist foloseşte aceeaşi schemă. Ea este folosită de orice băiat care făcînd observaţii, învaţă ceea ce este stricat la o maşină. La fel, o fată observă acţiunile prietenelor ei pentru a le cunoaşte mai bine. În lecţiile de ştiinţă poate că se pune un accent mai amplu asupra metodei, dar de fapt noţiunea nu este nouă. Cel mai important este ca elevul să devină conştient de metodă şi să o utilizeze sistematic.

Scanned with OKEN Scanner

1—2. Observația și descrierea

Mulți începători nu *observă* cu adevărat ceea ce văd. Experiența 1 ajută să demonstreze această lipsă și multitudinea de lucruri de văzut chiar și într-un obiect uzual. Trebuie să insistați asupra conținutului descrierii. Mulți tineri exprimă cu dificultate ceea ce gîndesc. Este nevoie de anumite îndrumări și asupra modului de a prezenta rezultatele experimentale. Principalul defect este lipsa unei sistematizări clare. O altă mare greșeală care se face la început este că se prezintă concluziile în locul observațiilor.

Urmează
Exp. 2. OBSERVAREA INTERACȚIEI

1—3. Căutarea regularităților

După ce un om de știință a făcut o serie de observații, următoarea lui sarcină este de a căuta „ce regularități apar". Insistați asupra faptului că, după ce s-au găsit regularitățile, anumite observații pot fi grupate și utilizate mai eficient.

Unii dintre elevi pot găsi prea simplistă comparația cu „copilul pierdut", deși de fapt ea exprimă cea mai sofisticată idee a lecției. Observați că acest exemplu simplu cuprinde toate activitățile în care sînt antrenați oamenii de știință.

Scoateți în evidență că o generalizare este valabilă în limitele definite de observațiile făcute și că ea poate, sau nu poate fi aplicată în afara acestor limite. Mai mult, insistați asupra faptului că generalizarea *trebuie să apară după* experiență. Omul de știință trebuie să aibă mai întîi la dispoziție date printre care să caute o regularitate. Ca exemplu practic în căutarea unei regularități, dezvoltați generalizarea cu privire la densitate, găsită în experiența 3.

Urmează
Exp. 3. CĂUTAREA UNEI REGULARITĂȚI

1—4. Unele proprietăți ale gazelor

În tot acest paragraf, scopul pe care trebuie să-l urmăriți este de a prezenta date simple care să-l convingă pe elev că particulele de gaz sînt diferite. Solubilitatea gazelor în apă, culoarea lor și reacțiile cu turnesolul și oxigenul sînt toate folosite pentru a furniza aceste date. Unele demonstrații simple ale acestor proprietăți se pot vedea în filmele despre gaze. Aveți în vedere că elevul nu este pregătit pentru nici o reacție sau alte „explicații" despre ceea ce se întîmplă. Faceți-l să vadă că diferitele proprietăți ale probelor implică diferite tipuri de particule care se numesc molecule.

Scanned with OKEN Scanner

Gazele folosite sînt cele din filmul despre volumele de gaze care se combină ce va fi utilizat în Capitolul 2. De asemenea ele vor apărea şi în prima ecuaţie pe care o va vedea elevul (Capitolul 2) şi în exemplul folosit pentru a introduce echilibrul (Capitolul 13). Să nu le schimbaţi cu alte gaze care nu vor fi folosite şi mai tîrziu.

1–5. Măsurarea presiunii gazelor

Presiunea unui gaz se discută aici doar în legătură cu măsurarea ei, iar cauza va fi discutată mai tîrziu. Acest paragraf se poate trata cel mai bine prezentînd un barometru cu mercur şi folosind un tub de sticlă curbat, închis la un capăt (vezi fig. 1-5 din Manual, p. 18). Acest tip este numit în cataloagele unor firme de instrumente ştiinţifice aparat cu tub în formă de J. Barometrul lui Torricelli poate fi demonstrat efectiv astfel (vezi fig. 1-4 din Manual, p. 18). Luaţi un tub de sticlă cu pereţi groşi, lung de 80 cm sau mai mult şi îl umpleţi cu mercur. Răsturnaţi cu grijă tubul într-un pahar cu mercur. O parte din mercur se va scurge din tubul de sticlă pînă cînd presiunea coloanei de mercur va egala presiunea atmosferică.

Se pun deseori întrebări legate de diametrul tubului, utilizarea unui alt lichid decît mercurul, aria suprafeţei mercurului din pahar şi aşa mai departe. Manualele elementare de fizică cuprind aceste principii. Pe scurt, înălţimea lichidului din tub depinde de densitatea lichidului şi este independentă de diametrul tubului sau de aria suprafeţei lichidului din pahar. Reamintiţi că presiunea se măsoară ca forţă pe unitatea de suprafaţă. Făcînd demonstraţiile cu tuburi de diverse diametre, se poate uşor vedea că înălţimea *este aceeaşi* în fiecare tub.

Puteţi face acum demonstraţia 1.

Urmează
Demonstraţia 1. PRESIUNEA

În demonstraţiile folosind tubul curbat relaţiile devin mult mai semnificative cînd elevii fac cu adevărat măsurările, înregistrează datele şi apoi reprezintă grafic modificarea volumului în funcţie de presiune. Unii elevi vor face citirile, alţii vor înregistra datele pe tablă, iar alţii vor face reprezentarea grafică a datelor pe tablă.

1–6. Să ne întrebăm de ce

Această activitate se explică ca avînd drept scop căutarea unui sistem model care să poată fi utilizat pentru a explica regularităţile observate. Sistemul model este construit pe baza unui proces *bine înţeles* şi va fi utilizat pentru a explica un proces care *nu a fost bine înţeles*.

Se va folosi exemplul care corelează comportarea unor bile de oţel într-o cutie de material plastic cu comportarea unui gaz pentru a arăta ceea ce înseamnă o explicaţie „bună". Aceasta înseamnă că sistemul model folosit

Scanned with OKEN Scanner

trebuie să fie bine înțeles și că trebuie să existe multe similitudini cu sistemul care urmează să fie studiat. Unii elevi pot obiecta să trebuie că scuturăm incontinuu cutia pentru a menține bilele în „fază gazoasă", pe cînd particulele reale de gaz nu au nevoie de agitare. Puteți să le reamintiți atunci că particulele reale de gaz suferă ciocniri perfect elastice, pe cînd bilele de oțel nu. Scuturarea cutiei are deci rolul de a compensa această lipsă. Nu încercați să dați prea multe explicații aici, fiindcă elevul încă nu știe prea multe despre energie și schimbările de fază.

De multe ori este bine să reamintiți elevilor că modelele pentru lucruri necunoscute nu sînt noi pentru el. Sînt termeni uzuali în conversația zilnică. Întrebați pe un sportiv pasionat sau pe un antrenor: „Cum se joacă rugbi?" Va răspunde probabil „Este ca fotbalul (american)". Răspunsul sugerează un *model* — un exemplu bine cunoscut care are anumite similitudini cu unul necunoscut. Continuarea explicației despre rugbi ar putea fi: „Dar nu este voie să-l blochezi sau să alergi în fața celui care are mingea". Se adîncește diferența dintre model și necunoscut. Veți face același lucru cu modelul gazului. Veți specifica bile „mici" sau chiar „foarte mici".

Următorul pas în deducerea implicațiilor este mai puțin uzual în viața de toate zilele. Să continuăm însă cu exemplul rugbi-fotbal. Persoana auzind că nici un jucător nu poate alerga în fața celui care are mingea și nici să-l blocheze, se poate gîndi un moment și apoi să spună: „Deci nu este un joc cu pase înainte (corect), iar alergătorul trebuie să aibă mari dificultăți (nu obligatoriu)". Ultima implicație parțial greșită nu include și pasele laterale sau înapoi — un mod de joc uzual în rugbi.

Un alt exemplu: să presupunem că un profesor de muzică este întrebat „Cum se cîntă la harpă?" Primul răspuns poate fi: „Este ca un pian (stabilind un model cunoscut), dar corzile sînt ciupite și nu lovite de ciocănele (evidențierea diferențelor)". Răspunsul arată că profesorul speră să folosească cunoștințele anterioare ale elevului de citire a notelor, de cunoaștere a corzilor și așa mai departe.

Scoateți în evidență și insistați asupra faptului că un model permite prezicerea, care poate fi sau nu corectă *și* că există o diferență reală între model și sistem — rugbi *nu* este fotbal; harpa *nu* este un pian; bilele de biliard în mișcare *nu* sînt molecule de gaz. Observați că am avut grijă să ocolim cuvintele „moleculă" și „atom" pînă cînd acești termeni vor deveni logic necesari în contextul capitolului. Din punct de vedere pedagogic este efectiv avantajos să așteptăm pînă cînd elevul constată nevoia cuvîntului și capătă o reprezentare clară operațională de ce este nevoie de atomi (ca subunități ale moleculelor).

1—7. Comunicarea informației științifice

O noutate științifică capătă importanță doar dacă este comunicată și altora. De aceea alegerea corectă a termenilor și utilizarea corectă a limbajului sînt de primă importanță.

Cînd se găsește o regularitate, există mai multe moduri de a o prezenta. Alegerea metodelor depinde de setul de observații și de aplicarea pe care o vor căpăta. Se poate exprima ca un enunț calitativ, ca un tabel de date, ca un grafic sau ca o relație matematică.

Luați notă că exemplul PV = *o constantă nu este* punctul de plecare pentru dezvoltarea legilor gazelor. Amînați acest subiect pînă la capitolul 4.

Scanned with OKEN Scanner

Ecuaţia apare aici doar ca un exemplu al modului în care se poate exprima o regularitate. Această ecuaţie a fost în mod voit aleasă aici pentru ca acelaşi exemplu să poată fi utilizat şi la formarea şi mişcarea moleculară a lichidelor. În plus, utilizarea sa aici ajută la legile gazelor în Capitolul 4.

Urmează

Exp. 4. CÎNTĂRIREA UNUI OBIECT IMERSAT ÎN DOUĂ FLUIDE DIFERITE

1–8. Incertitudinea în ştiinţă

Enunţul ştiinţific al unei cantităţi măsurate este bine exprimat în măsura în care corespunde şi conţine clar numai ceea ce se ştie şi nimic mai mult sau mai puţin. Pentru a ilustra aceasta, cereţi elevului să comenteze propria lui măsurare a masei (Experienţa 3). De asemenea, puneţi-l să se gîndească la limitarea inerentă a capacităţii sale de a citi precis un termometru. Se pot folosi multe alte exemple cum sînt măsurarea distanţei, a volumului şi aşa mai departe.

Observaţi corelaţia dintre aparatul utilizat şi incertitudinea reprezentată în figura 1-11 din Manual, p. 26. Toate cele trei date prezentate sînt măsurări „bune" atunci cînd „bun" corespunde scopului în care folosim datele. Experimentatorii începători fac deseori o singură măsurare foarte precisă, iar pe celelalte nu le mai fac cu aceeaşi grijă.

Unele valori tipice de măsurări uzuale sînt date în Anexa 7 a Manualului de laborator şi sînt repetate aici în tabelul 1-1.

TABELUL 1-1

Erori ale instrumentelor uzuale de laborator

Instrument	Eroarea caracteristică
Balanţă analitică	± 0,01 g
Balanţă cu platane	± 0,5 g
Cilindru gradat de 50 ml	± 0,2 ml
Cilindru gradat de 10 ml	± 0,1 ml
Termometru −20°C ... + 150°C	± 0,2°C
Biuretă de 50 ml	± 0,02 ml
Tub de măsurare a gazelor de 50 ml	± 0,02 ml

Reluaţi în mod constant şi consecvent această idee astfel ca elevul să înţeleagă că ea este importantă, dar nu misterioasă. Experienţele oferă o posibilitate de a verifica gradul de înţelegere al clasei.

1–9. Incertitudinea unei valori derivate

Acest paragraf urmăreşte două scopuri: (1) să ilustreze cum se exprimă incertitudinea unui număr derivat şi să imprime elevului nevoia unei astfel

Scanned with OKEN Scanner

de exprimări, și (2) să ajute la calculele necesare în experiențe ulterioare. Accentul trebuie pus pe primul aspect. Tot timpul trebuie să arătați că sînteți conștienți de incertitudinea valorilor măsurate și a celor derivate.

După ce a parcurs acest capitol, elevul mediu trebuie să știe cum să determine incertitudinea dacă se folosesc doar sume sau diferențe. La sfîrșitul primului semestru, majoritatea elevilor vor fi capabili să determine incertitudinea cînd se folosesc produse și cîturi. Calculul abaterii medii de la medie va fi înțeles de elevii mai buni dacă efectuați această operație cu rezultatele mai multor experiențe.

MATERIAL SUPLIMENTAR

Cărți

1. THE CHEMICAL HISTORY OF A CANDLE (Povestea chimică a unei lumînări), M. Faraday, Viking, New York, 1960.
   Această carte reproduce celebrele serii de „cursuri de iarnă" ale lui Faraday despre luminare. Recomandată tuturor elevilor.
2. EXPERIMENTATION AND MEASUREMENT (Experimentare și măsurare), W. J. Youden, National Science Teachers Association, Scholastic Book Services, *Vistas of Science 2*, New York, 1962.
   O explicație simplă a utilizării datelor folosind exemple din experiențele pentru elevi. Recomandată profesorilor și elevilor interesați în acest domeniu. Nu este prea mult matematizată.

Lecții programate

Există două noțiuni foarte utile elevilor ce se vor specializa la secții de științe. Ele nu fac parte propriu-zis din chimie și de aceea nu recomandăm predarea lor în cadrul acestui curs, dar deoarece de multe ori dau necazuri, un anumit ajutor este bine venit pentru elevii care au nevoie.

Aceste noțiuni sînt modul de exprimare și de calcul folosind numere exponențiale și utilizarea riglei de calcul. Prima noțiune este folosită în Manual, iar unele explicații împreună cu cîteva exerciții sînt date în Anexa 6 din Manualul de laborator. Utilizarea riglei de calcul nu apare explicit, dar firește că ea este de mare ajutor la rezolvarea problemelor.

Există cîteva lecții programate care ajută ca *elevul să învețe singur* aceste noțiuni. Această tehnică (despre care probabil ați auzit pomenindu-se ca „învățare mecanică" — deși nu necesită nici un fel de aparatură) folosește o serie de întrebări, fiecare nouă întrebare lărgind cu foarte puțin sfera de cunoștințe a elevului. După ce a dat răspunsul, copilul verifică răspunsul corect scris în partea dreaptă și apoi trece la punctul următor. Teoretic, găsirea rapidă a răspunsului (de obicei corect datorită „pașilor" mici) mărește încrederea în sine și fundamentează învățarea.

Vă propunem să stabiliți care elevi au nevoie să fie ajutați și să le recomandați manualul de studiu programat corespunzător pentru studiu individual acasă. Deoarece aceste manuale nu sînt adnotate de elevi ele pot fi refolosite la nevoie. Manualele sînt:

Utilizarea notației exponențiale

Puteri ale lui zece și notația exponențială a numerelor
Deplasarea virgulei

Scanned with OKEN Scanner

Înmulţire şi împărţire
Extragerea rădăcinii pătrate
Adunare şi scădere

Utilizarea riglei de calcul

Citirea scalelor
Înmulţirea
Împărţirea
Extragerea rădăcinii pătrate.

(vezi „Exponential Notation. The Slide Rule", Freeman, San Francisco)

DISCUTAREA PRINCIPIILOR DE BAZĂ

Esenţa ştiinţei

Acest capitol este destinat să fixeze esenţa ştiinţei în mintea elevului. În ciuda tuturor eforturilor pe care le depuneţi, unii elevi pot acorda doar o atenţie superficială acestui capitol, considerîndu-l prea elementar. Oricare elev care apreciază acest capitol ca fiind prea elementar înseamnă că nu a înţeles mesajul său. Interesul său poate fi probabil trezit punîndu-i întrebări de tipul celor care urmează:

1. Conform capitolului 1, de ce este omul curios? De ce eşti tu curios?

2. Conform capitolului 1, o anumită explicaţie face evidentă o analogie ascunsă cu ceva cunoscut. Puteţi să vă gîndiţi la vreo explicaţie în care asemenea analogii ascunse să fie puse în evidenţă? Puteţi găsi vreo explicaţie în care această definiţie să nu fie corectă?

3. Unii filozofi cred în existenţa unor idei ştiinţifice care sînt absolut adevărate fără nici cea mai mică dovadă confirmatoare. Capitolul 1 arată că *orice* afirmaţie despre o regularitate este o parafrază a unor fapte experimentale. Puteţi găsi vreo idee ştiinţifică care credeţi că ar putea fi adevărată fără să recurgeţi la vreun fapt experimental? (Eliminaţi fără discuţie orice propunere cu caracter religios).

4. Puteţi imagina o fabulă mai sofisticată?

Fabula

Ştiinţa avansează de fapt exact în acelaşi mod în care copilul îşi dezvoltă regularităţile în ceea ce priveşte arderea. Fabula conţine un set de noţiuni importante sub forma unui exemplu simplu cu scopul ca cititorul să poată descoperi treptat fiecare pas greşit care s-ar putea face. Dacă un elev găseşte că exemplul este prea elementar, cereţi-i să se gîndească la o fabulă mai sofisticată şi examinaţi apoi propunerile sale urmărind următoarele idei:

1. O teorie, o lege, o regularitate, nu trebuie să fie corecte în orice context, putînd fi totuşi utile într-un context limitat. (De exemplu, într-o pădure, regula „obiectele cilindrice ard" ar fi utilă, deoarece în pădure se găsesc puţine obiecte cilindrice neinflamabile).

Scanned with OKEN Scanner

2. Nu există nici o certitudine ca o regularitate găsită în cadrul unui anumit set de experienţe să se aplice în afara acestor experienţe.

3. Implicaţiile unei regularităţi (prezicerile) conduc la experienţe în afara setului de experienţe pe care se bazează regularitatea.

4. Legile concordante cu informaţiile pe care le deţinem în momentul de faţă pot fi totuşi schimbate sau abandonate în viitor, pe măsură ce experienţe suplimentare vor îmbogăţi cunoştinţele noastre.

Subliniaţi ideea că progresul ştiinţific *nu* implică vreun proces special de neînţeles pentru majoritatea oamenilor. Deşi unii sînt mai buni în acest joc decît alţii, procesul poate fi înţeles de toată lumea. Evitaţi să daţi ştiinţei un aer de misticism prin elogii istorice care să pună accentul pe clişeul „sclipirilor de geniu". În loc de aceasta, convingeţi-i că geniul recunoscut reprezintă doar un om mai bun în realizarea unor acţiuni pe care le putem face însă cu toţii. Asta înseamnă că „Oricine poate aplica metoda ştiinţifică; trebuie să munciţi ceva mai mult, dar de ce să nu încercaţi?".

În fine, subliniaţi faptul că ştiinţa se modifică permanent pe măsură ce ne îmbogăţim cunoştinţele. Ştiinţa nu este o structură completată, ci în continuă dezvoltare. Faceţi-l pe elev să vadă ce pasionant este viitorul ştiinţei pentru dumneavostră, profesor; făceţi-l să se convingă că poate contribui la acest viitor.

Regularităţi: Regulă, Lege, Teorie

Schema simplă a activităţii ştiinţifice — observă, găseşte regulile, găseşte explicaţiile (regularităţi ascunse) — poate fi lungită la infinit. Nu faceţi acest lucru. Evitaţi complicarea acestei scheme simple. Lăsaţi elevul să-şi înceapă studiul ştiinţei încrezător că va înţelege ceea ce va face.

Să dăm un exemplu: nu facem nici o deosebire semantică între o regulă, o lege şi o teorie. Toate sînt considerate ca expresii ale regularităţii. Se pot aduce argumente serioase în favoarea unei diferenţieri semantice. Expresiile mai abstracte ale regularităţilor se numesc de obicei „teorii".

Totuşi, asemănările între aceste afirmaţii de regularitate sînt mai importante pentru înţelegerea ştiinţei decît diferenţele lor. Comparaţi *Legea* conservării energiei cu *Teoria* atomică. De ce una este o lege şi cealaltă o teorie? Energia este o mărime derivată şi nu una măsurată. Se măsoară temperatura, nu căldura. Se măsoară viteza şi masa, nu energia cinetică. Energia chimică nu se măsoară *niciodată* — existenţa ei este implicată de modelul care stabileşte că dacă se consumă căldură pentru a provoca o transformare chimică, atunci o altă formă nevăzută a energiei trebuie să fi fost stocată. În dezintegrarea beta se pierde într-adevăr energie, dar am „salvat" legea conservării energiei inventînd o particulă foarte greu detectabilă, neutrino. Aşadar legea conservării energiei este un model. Ea are o mare valoare pentru că ne ajută la corelarea unei varietăţi largi de măsurări: poziţie, viteză, temperatură, tensiune, curent, compoziţie chimică. Exact la fel este limbajul pe care îl vom folosi şi în teoria atomică. Ea este de asemenea un model. La fel, ea este de mare importanţă pentru că ajută la corelarea unei varietăţi largi de măsurări: măsurări de PVT, compoziţia substanţelor, relaţii de masă în cadrul reacţiilor, structuri de cristale. Vedem deci că între ele este o mare asemănare.

În realitate, chiar şi legile care par că sînt direct legate de măsurări sînt modele. Să considerăm legea lui Boyle-Mariotte. Regula PV = *o constantă*,

Scanned with OKEN Scanner

în realitate nu se aplică perfect la nici un gaz. Abaterile de la această comportare sînt mici, dar măsurabile în condiţii normale. La presiuni mai ridicate, abaterile devin şi mai mari. În apropierea condiţiilor critice, un gaz nu mai urmează deloc legea lui Boyle-Mariotte. Nici NO_2 şi nici H_2O nu se supun legii, chiar în condiţii normale („explicăm" aceasta spunînd că se produc asocieri). Legea $PV = o\ constantă$ se aplică de fapt doar la un gaz model (un gaz „ideal"). Acest model are însă o mare importanţă deoarece ne ajută la corelarea măsurărilor de presiune — volum la multe gaze reale, într-un interval larg de temperaturi.

Constatăm că aceste legi şi teorii au o funcţie comună: ele corelează rezultatele măsurărilor şi făcînd aceasta ne ajută să manevrăm cunoştinţele pe care le căpătăm prin aceste măsurări. Dacă elevul înţelege natura acestei funcţii comune, nu-i va fi greu să-şi dea seama singur că această corelare poate fi făcută la diverse nivele de abstractizare.

Chimia fără definiţii

Aţi fost poate surprinşi că acest prim capitol nu conţine o definiţie a chimiei.

Cum definesc alţi autori chimia? Ei încep de obicei cu fraze care pun în gardă asupra pericolului de a încerca să exprimi domeniul chimiei printr-o definiţie. Apoi se propune definiţia cum că chimia ar fi ştiinţa care se ocupă cu structura, proprietăţile, reacţiile şi efectele energiei asupra substanţelor. Această definiţie pune două probleme foarte diferite. Prima este că unele cuvinte din definiţie sînt cam fără înţeles pentru cineva care încă nu a studiat chimia (de exemplu consideraţi cuvîntul *substanţă*). De ce să dăm definiţia acum dacă ea nu poate fi încă înţeleasă? A doua problemă este că această definiţie poate fi elaborată astfel încît să includă întreaga ştiinţă.

Oamenii de ştiinţă maturi pot defini mai bine chimia deoarece au un vocabular mai bogat care îi ajută. Dat fiind că acceptăm atomul cu structura lui nucleară, constatăm că un chimist se ocupă în general cu comportarea materiei legate de electronii care înconjoară nucleul. Mai mult, el se ocupă în general cu substanţe relativ pure. Pe această bază generală el poate ataca orice problemă în care poate face progrese. Aceste probleme devin apoi parte integrantă a chimiei.

De exemplu, pe măsură ce cunoştinţele chimice s-au lărgit, a devenit posibil să se aplice metodele standard ale chimiei la sisteme biologice. Nu se mai pune problema dacă aceleaşi principii care guvernează toate sistemele chimice acţionează şi în sistemele vii. O parte substanţială din biologie este considerată acuma ca fiind chimie; ea se numeşte biochimie. Un alt exemplu este furnizat de chimia nucleară. Urmărirea soartei unui nucleu prin bombardare sau dezintegrare este deseori o problemă care necesită cunoştinţe aprofundate de chimie. Astfel stînd lucrurile, chimiştii sînt mai bine pregătiţi decît fizicienii pentru a rezolva unele probleme cu privire la structura nucleului. De aceea, o parte însemnată a fizicii nucleare se află actualmente în sfera de preocupări a chimiştilor.

Aşadar, chimia *este* „ceea ce fac chimiştii" şi acest lucru este în continuă transformare. Ceea ce nu este astăzi cuprins în definiţia chimiei poate deveni chimie atunci cînd elevul de astăzi va deveni chimist.

Scanned with OKEN Scanner

Experienţă şi teorie

Întreaga cunoaştere ştiinţifică se bazează pe cunoştinţele noastre despre mediul înconjurător, deduse din observaţii experimentale. De aceea, aceste lecţii pun foarte mult accentul pe aspectele experimentale ale chimiei. O reprezentare adecvată a chimiei trebuie să includă experienţa directă obţinută din lucrări de laborator. În plus, această activitate de laborator trebuie să fie integrată cu grijă în curs pentru a arăta corelarea dintre rezultatele de laborator şi înţegerea mai cuprinzătoare care se desprinde din aceste rezultate. *Vom fi categoric în pierdere dacă timpul afectat activităţii experimentale este determinat de disponibilitatea laboratorului.* Programarea lecţiilor trebuie să-şi propună ca atunci cînd se prezintă un anumit principiu, elevul să-şi poată aminti de experienţa corespunzătoare efectuată *anterior.* Elevul trebuie să aibă posibilitatea de a face experienţele fără a avea însă o idee precisă despre rezultat; el va avea astfel posibilitatea de a descoperi singur principiile, prin propria sa muncă de laborator. Prin participarea sa directă la experienţele corespunzătoare făcute înainte, un elev va înţelege mai bine, după aceea, modul în care sînt deduse principiile şi de ce sînt ele menţinute. Acestea sînt motivele pentru care elevul este trimis în laborator încă din prima zi de şcoală.

Prezicerea

Una din cele mai mari satisfacţii ale activităţii ştiinţifice este dezvoltarea capacităţii de prezicere. Să examinăm diversele tipuri pe care le putem folosi: repetarea, interpolarea şi extrapolarea.

La *repetarea* unei experienţe, ne aşteptăm ca ea să dea acelaşi rezultat obţinut mai înainte. Prin urmare, experienţele reproductibile oferă cea mai simplă posibilitate de prezicere. De fapt, ştiinţa se bazează pe ipoteza (cît şi pe experienţa confirmatoare) că un om de ştiinţă poate prezice cu multă probabilitate rezultatul unei experienţe care reproduce un set anterior de operaţii. Dacă se cunosc condiţiile importante şi dacă ele sînt bine controlate, atunci rezultatul trebuie să fie apropiat de cel anterior. Dacă se constată o diferenţă mare, atunci o anumită condiţie importantă (poate necunoscută) nu a fost respectată. Cu cît experienţa este repetată de mai multe ori, se reduce probabilitatea ca această condiţie importantă să rămînă nedescoperită.

Interpolarea este o formă superioară a prezicerii. O succesiune de două sau mai multe experienţe în care una din condiţii este sistematic variată furnizează baza interpolării în limitele variaţiei făcute. Oricum, rămîne posibilitatea ca să se producă o comportare neaşteptată la valori intermediare ale condiţiei variate. Probabilitatea ca să se întîmple acest lucru scade cu cît mărim numărul de experienţe pe care ne bazăm la prezicerea rezultatului. Bine înţeles că şi aici se aplică aceleaşi limitări menţionate la repetarea experienţelor. Probabilitatea unor surprize scade pe măsură ce creşte numărul de date pe care se bazează explicaţia tendinţei de comportare.

Extrapolarea reprezintă adevăratul domeniu al prezicerii. Ce poate prezice cu încredere un om de ştiinţă, fapt care să fie în afara domeniului său de experienţă? Termenul „cu încredere" este cuvîntul cheie aici. Răspunsul este că cu cît se îndepărtează de domeniul său de experienţă, cu atît poate avea mai puţină încredere. Încrederea pe care o poate oferi extrapolarea este limitată de ponderea bazei experimentale a extrapolării şi de distanţa ei faţă

Scanned with OKEN Scanner

de extrapolare. Problemele sînt aceleaşi, fie că se prezice comportarea PV a amoniacului la presiuni ridicate din măsurări făcute la presiuni mai scăzute, fie că se prezice un rezultat mecano-cuantic referitor la nucleul atomic presupunînd că mecanica cuantică se aplică şi la nucleele atomice, de vreme ce se aplică la atomi. O teorie care se foloseşte pentru prezicere, fără *nici* o bază experimentală, nu prezintă niciodată încredere.

Exemple sînt foarte numeroase. Să considerăm tabelul 1-2 care arată comportarea PV a unui mol de amoniac între 0,1000 şi 0,6000 *atmosfere*. Regula $PV = 22{,}37 \pm 0{,}05$ permite un tip de prezicere: *interpolarea* pe intervalul de presiune 0,1—0,6 *atmosfere* cu o eroare de $\pm 0{,}05$ sau 0,25%. De asemenea, ea permite şi extrapolarea: se presupune că la 1,000 *atmosferă*, volumul va fi 22,37/1,000 = 22,37 litri; la 2,000 atmosfere va fi 11,18 litri; la 4,000 atmosfere va fi 5,592 litri, iar la 5,000 atmosfere va fi 4,474 litri. Oare toate aceste presupuneri prezintă aceeaşi încredere? În nici un caz. Cu cît ne depărtăm mai mult de domeniul experienţei noastre, cu atît putem

TABELUL 1-2

Comportarea PV a 17,0 g de amoniac între 0,1000 şi 0,6000 atmosfere la 0°C

P(atm)	V (litri)	PV
0,1000	224,4	22,44
0,2000	111,6	22,32
0,4000	56,02	22,41
0,6000	37,20	22,32
		Media $22{,}37 \pm 0{,}05$

avea mai puţină încredere. Pentru a arăta că este aşa, să considerăm tabelul 1-3 care compară presupunerile noastre extrapolate cu rezultate experimentale foarte precise. Experienţele pînă la 4,000 atmosfere prezintă o abatere cres-

TABELUL 1-3

Diferenţa între extrapolare (din Tabelul 1-2) şi valorile experimentale pentru 17,0 g amoniac la 0°C

P (atm)	V_{calc} (din PV = 22,37)	V_{exp}	Eroarea prezicerii, %
1,000	22,37	22,264	0,5
2,000	11,18	11,051	1,2
4,000	5,592	5,4520	2,6
5,000	4,474	0,02	catastrofal de mare

cătoare de la presupunerile noastre. În concluzie tot ce putem spune este că nu trebuie să fim necăjiţi că s-a întîmplat astfel fiindcă în fond am făcut o adevărată excursie de la domeniul în care se ştie că este valabilă regula

Scanned with OKEN Scanner

$PV = 22{,}37 \pm 0{,}05$. În afara acestui interval de experienţe ne bazam doar pe speranţe. Însă, ceea ce este şi mai important, observaţi ce se întîmplă cu prezicerea la 5 atmosfere! Nu există nici o legătură între volumul presupus bazat pe relaţia $PV = 22{,}37 \pm 0{,}05$ şi volumul real al lichidului care s-a format. Această comportare nu putea fi anticipată doar din măsurări de gaze. În plus, modelul frumos care explică atît de bine comportarea gazelor (teoria cinetică) nu oferă nici o bază pentru prezicerea discontinuităţii în comportare. De fapt, modelul ne dă o încredere falsă în extrapolare.

Există multe asemenea exemple uzuale — comportări observate frecvent înainte, încît nici nu ne mai surprind. De exemplu, dacă vi se cere să extrapolaţi densitatea unei substanţe solide nou descoperită la o temperatură superioară intervalului cercetat, fără îndoială că veţi completa răspunsul cu „în cazul în care nu se topeşte". Sînteţi obişnuiţi cu această discontinuitate în comportarea unui solid. Aţi avea aceleaşi dubii la extrapolarea la temperaturi *mai joase*? Ar trebui să le aveţi. Multe solide îşi modifică forma cristalelor pe măsură ce scade temperatura. Conductibilităţile electrice ale metalelor oferă un exemplu şi mai pregnant. Măsurările de conductibilitate electrică la temperaturi ridicate nu conferă nici un fel de bază pentru prezicerea pierderii complete şi brusce a oricărei rezistenţe la metalele supraconductoare. Una din cele mai eronate extrapolări a fost ipoteza că legile clasice ale fizicii se menţin şi la nivel molecular. Progresele în elucidarea comportării materiei la nivel atomic au trebuit să aştepte curajul lui Bohr de a recunoaşte că extrapolarea fizicii clasice la obiecte de dimensiuni atomice nu poate fi corectă.

În ciuda acestor lucruri, auzim tot timpul de strălucitele preziceri ale teoriei. Aceste preziceri sînt reale şi ele reprezintă acea „recompensă specială" pe care o legasem de descoperirea unei „asemănări ascunse". Cu ajutorul unui model, poate să devină evident că două tipuri de comportări implică un al treilea tip. În acest caz putem spune că este posibil să prezicem acest al treilea tip. Vedem deci că modelul (sau teoria) ne-a ajutat în mod efectiv la interpolare — adică la completarea unor domenii neexplorate care se găsesc în limitele definite de experienţele anterioare.

Un exemplu simplu ar fi prezicerea comportării PT a unui gaz din studiul comportării sale PV şi VT. Un exemplu mai abstract ar fi prezicerea proprietăţilor acustice ale unui gaz din teoria cinetică stabilită pe baza comportării PVT observată a gazului.

Cum conduce teoria la experienţă

Discuţia anterioară se referea la capacitatea limitată a unei teorii de a face preziceri în afara domeniului în care se ştie că este în concordanţă cu experienţa. Această limitare nu micşorează totuşi valoarea unei teorii bine fundamentate. În Manual se reaminteşte elevului de mai multe ori că ştiinţa nu ar putea progresa dacă nu s-ar ordona cantitatea copleşitoare de cunoştinţe cu ajutorul teoriilor. Capacitatea noastră de acţionare asupra mediului înconjurător trebuie atribuită principiilor care permit ca diferitele tipuri de informaţii să devină coerente.

Ceea ce deosebeşte pe omul de ştiinţă de inventator este capacitatea de a recunoaşte şi de a utiliza principiile fundamentale. Un inventator acţionează mai mult pe baze empirice recurgînd în special la propria sa experienţă. În cercetările sale, omul de ştiinţă acţionează în schimb în sensul găsirii

Scanned with OKEN Scanner

de noi cunoștințe și aplicării lor, stăpînind cele mai extinse generalizări ale principiilor fundamentale ale științei. Procedînd astfel, el folosește în propriul său interes toate cunoștințele acumulate care stau la baza acestor principii. De fapt, el își multiplică propria capacitate prin activitatea tuturor oamenilor de știință care l-au precedat.

Astfel, omul de știință este permanent îndrumat și ajutat de teoriile sale. Ca rezultat, el evită efectuarea de experiențe nefolositoare; în schimb, el efectuează rapid experiențe cruciale depășind stadiul presupunerilor ferme bazate pe studiile anterioare.

Valorificarea datelor

Pentru a valorifica și a interpreta datele într-un mod inteligent, elevul trebuie să capete o înțelegere clară a incertitudinii măsurărilor. El trebuie să înțeleagă că niciodată măsurările nu sînt exacte. Precizia datelor este limitată de natura aparaturii folosite, de metodă și de îndemînarea experimentatorului. Așadar, în oricare set de condiții, există o limită dincolo de care nu se pot face măsurări mai precise.

Cînd începeți discutarea datelor este bine să faceți deosebirea între două noțiuni net diferențiate folosite în știință — precizia și acuratețea. Precizia se referă la gradul în care o măsurare dată se abate de la media mai multor măsurări, așadar precizia este o măsură a reproductibilității. Acuratețea se referă la gradul în care o măsurare concordă cu o valoare reală cunoscută. Acești doi termeni au un corespondent uzual în testele psiho-pedagogice: exactitatea și corectitudinea. Gradul în care un set de întrebări se corelează între ele pentru caracterizarea unui grup de elevi (de exemplu referitor la îndemînare, realizări și așa mai departe) măsoară exactitatea testului. Acesta este un lucru care poate fi lămurit ușor prin metode statistice simple. Dacă testul măsoară într-adevăr corect caracteristica dorită este cu totul altă problemă. Adică, cu alte cuvinte, este mult mai greu de stabilit corectitudinea testului.

În același mod, o metodă experimentală destinată să stabilească să zicem, masa molară a unui gaz, va prezenta anumite limite în ceea ce privește precizia, determinate de manipulările efectuate strict necesare. Aceste limite de precizie determină gradul în care se reproduce fiecare măsurare succesivă. Ca și în cazul exactității testului, asemenea limitări pot fi evaluate ușor efectuînd un număr suficient de experiențe. Mai mult, incertitudinea poate fi redusă îmbunătățind metoda și, de obicei, făcînd media rezultatelor mai multor experiențe. Totuși, rămîne în continuare problema dacă metoda, indiferent de reproductibilitatea sa, măsoară cu adevărat valoarea dorită (în exemplul luat, masa molară). Astfel, dacă se face măsurarea densității unui gaz, aceasta poate fi destul de reproductibilă dacă se controlează cu grijă condițiile, dar dacă gazul nu este un gaz perfect, legea lui Avogadro nu se mai aplică exact. Atunci există o eroare inerentă a metodei, iar această eroare determină acuratețea măsurării.

În ceea ce privește acest exemplu (determinarea masei molare din densitatea unui gaz) efectuarea de experiențe cu mai multe gaze ne oferă datele pe baza cărora se poate evalua în ce măsură imperfecțiunile gazelor provoacă abateri de la legea lui Avogadro. Majoritatea gazelor, în condiții normale se supun legii lui Avogadro, cu abateri de pînă la 1%. De aceea oricărei deter-

Scanned with OKEN Scanner

minări de masă molară prin această metodă trebuie să i se atribuie o eroare de circa 1% datorită *acurateței*. În plus, există o eroare datorită reproductibilității care depinde de balanța folosită, de precizia măsurării volumului, de procedeul de umplere a vasului și de alte detalii experimentale. Dacă mai multe măsurări succesive variază cu circa 5% în plus sau în minus față de valoarea medie, atunci principala eroare provine din limitările de precizie. Dacă totuși toate operațiile au fost atît de mult îmbunătățite încît eroarea reproductibilității a fost redusă la 0,1% atunci principala eroare trebuie să se datoreze limitărilor de acurateță, rezultînd din ipoteza făcută cu privire la legea lui Avogadro.

În general, tipurile de erori care apar din măsurări pot fi împărțite în două grupe: cele care afectează precizia și cele care afectează acurateța. Erorile care afectează precizia se numesc *erori întîmplătoare* sau *nedeterminate*. Aceste erori se datorează dispozitivului necorespunzător și lipsei de atenție în efectuarea observațiilor corecte. Deseori ele dau un rezultat prea mare sau prea mic. După natura acestor erori, modul în care ele pot fi minimizate este evident: printr-o atenție mărită, prin experiență și practică, printr-o aparatură îmbunătățită și așa mai departe. Erorile care limitează acurateța se numesc *erori sistematice* sau *determinate*. Acest tip de erori afectează măsurarea întotdeauna în același mod, indiferent de cîte ori se repetă măsurarea. Așadar, eroarea este reprodusă la fiecare determinare. De exemplu, dacă poziția zero grade a unui termometru este marcată incorect, utilizarea acestui termometru va introduce o eroare reproductibilă. Rezultatele obținute într-o determinare folosind un asemenea termometru pot fi extrem de precise, dar nu foarte acurate.

Repetarea de mai multe ori a unei măsurări pune în evidență mărimea erorilor întîmplătoare. Media mai multor măsurări tinde să elimine incertitudinea datorată erorilor întîmplătoare. Pe de altă parte, repetarea aceleiași măsurări nici nu scoate la iveală și nici nu elimină incertitudinea produsă de erorile sistematice. Doar modificarea metodei de măsurare va furniza o indicație asupra acurateței probabile. *O măsurare de mare precizie nu are obligatoriu și o foarte bună acurateță.*

În mod obișnuit se măsoară reproductibilitatea și astfel se poate stabili incertitudinea legată de precizie. Incertitudinea legată de acurateță se află mai greu și, de multe ori, rămîne necunoscută. În asemenea cazuri se folosește eroarea de reproductibilitate pentru a evalua eroarea indicată și *se identifică cu precizia*. Astfel se poate spune că măsurarea masei molare ar fi 101 $\pm$ $\pm$ 3, însoțită de explicația că „rezultatele au o precizie de 3%". Factorul $\pm$ poate fi calculat ca abaterea medie de la valoarea medie (așa cum s-a făcut în Exercițiul 1-2) sau ca abatere standard. Ambele arată clar că incertitudinea indicată este legată de reproductibilitate. *Nu trebuie să se tragă concluzia că dubiile supra acurateței n-ar contribui cu nimic la incertitudine doar pentru că nu sînt menționate.*

Paragraful 1-9 din acest capitol arată cum să exprimăm incertitudinea folosind cifre semnificative sau simbolul ($\pm$). Cifrele semnificative trebuie folosite ținînd cont de limitările menționate în cele ce urmează. Elevii vor întîmpina dificultăți cu propagarea erorii cînd se folosesc operații algebrice. Nu vă așteptați la prea mult—în schimb, consolidați-le cunoștințele prin utilizarea repetată a calculelor de erori în tot cursul semestrului. Reamintiți cît mai des elevului sensul cifrelor semnificative — numărul de cifre semnificative indică toate cifrele care sînt stabilite cu certitudine din numerele care s-au combinat, plus încă o cifră care reprezintă eroarea.

Scanned with OKEN Scanner

Avantajele și dezavantajele cifrelor semnificative

Există unele avantaje reale în dezvoltarea unor bune deprinderi referitoare la incertitudine. Am adoptat un procedeu simplificat. El combină unele dintre noțiunile legate de *cifrele semnificative* (cifrele certe plus încă una) cu noțiunea de eroare procentuală. Nu folosim doar cifrele semnificative pentru motivele expuse în paragrafele următoare.

Putem cita două avantaje specifice ale notării erorii prin cifre semnificative:

1. Reprezintă o introducere simplă a existenței incertitudinii în măsurări.
2. Reprezintă un procedeu ușor permițînd o evaluare aproximativă a erorii propagate prin operații de înmulțire și împărțire.

Aceste avantaje trebuie însă cumpănite față de patru dezavantaje:

1. *Cifrele semnificative ne permit doar o evaluare aproximativă a erorii.* Să luăm, de exemplu, următoarele trei numere: $0{,}50 \pm 0{,}01$, $0{,}90 \pm 0{,}03$ și $1{,}10 \pm \pm 0{,}07$. Considerînd doar cifrele semnificative aceste numere s-ar scrie 0,50, 0,90 și 1,10, o notație care ascunde faptul că eroarea pe care o introduc aceste numere într-un produs va fi 2%, 3% și, respectiv, 6%. Nu numai că numerele considerate ca cifre semnificative nu arată că eroarea lui 1,10 este de trei ori cea a lui 0,50 dar ele sugerează că 1,10 este *mai puțin* incert.
2. *Cifrele semnificative omit orice referință cu privire la acumularea de erori la combinarea datelor.* De exemplu, suma lui 14 și 15 este 29. Toate aceste numere au două cifre semnificative. Totuși, dacă fiecare număr are o eroare de ± 1, suma va avea o eroare de ± 2. Această creștere absolută nu este deloc indicată de forma răspunsului, 29.
3. *Regulile folosite la înmulțirea cifrelor semnificative nu sînt aplicabile și la alte operații, în special la adunare și scădere.* La adunare și scădere numărul de cifre semnificative *nu* este stabilit de numărul de cifre cunoscute ale datei celei mai puțin precise. De exemplu să considerăm adunarea a două mase

$$m_1 = 1{,}10 \pm 0{,}01 \text{ g}$$

și

$$m_2 = 1\,000{,}0 \pm 0{,}1 \text{ g}$$

Suma

$$m_1 + m_2 = 1\,001{,}1 \text{ g}$$

are cinci cifre semnificative, iar numărul de cifre semnificative este determinat de m_2, deși conține cel mai mare număr de cifre semnificative. Faceți comparație cu scăderea masei unui vas gol, $m_1 = 160{,}02 \pm 0{,}01$ g, din masa vasului conținînd o probă, $m_2 = 160{,}83 \pm 0{,}01$ g. Diferența $m_2 - m_1 = 0{,}81 \pm 0{,}02$ g are doar două cifre semnificative, altfel ca la fiecare masă în parte, m_1 sau m_2.
4. *Chiar și la înmulțire, regulile uzuale ale cifrelor semnificative pot da indicații greșite asupra erorii.* Să considerăm următoarele două exemple

$$(0{,}90 \pm 0{,}01)\,(1{,}15 \pm 0{,}01) = 1{,}04 \pm 0{,}02$$

și

$$(1{,}01 \pm 0{,}01)\,(1{,}03 \pm 0{,}01) = 1{,}04 \pm 0{,}02$$

Scanned with OKEN Scanner

În aceste două produse, erorile sînt aceleași, însă aplicînd riguros regulile cifrelor semnificative, ar trebui să rotunjim primul răspuns la două cifre semnificative, iar în al doilea răspuns să reținem trei cifre.

În ciuda acestor limitări, credem că este bine să se încurajeze căpătarea unei îndemînări în manipularea cifrelor semnificative. Elevul trebuie încurajat cît mai des posibil să exprime explicit eroarea (adăugînd $\pm$ la fiecare măsurare) și să evalueze eroarea în operațiile de adunare și scădere, folosind întotdeauna numărul corespunzător de cifre semnificative. Referitor la utilizarea cifrelor semnificative pentru evaluarea propagării erorii trebuie scos în evidență că metoda este aplicabilă doar în sens general la înmulțire și împărțire și este categoric neaplicabilă la adunare, scădere sau alte operații matematice.

Reamintiți elevului că dacă indică prea multe cifre semnificative face o afirmație științifică eronată — spune mai mult decît știe că este adevărat, înșelîndu-se pe sine și pe alții. Așadar, problema exprimării incertitudinii înseamnă mai mult decît niște simple reguli formale; ea are o importanță la fel de mare ca și rezultatul propriu-zis al unei măsurări.

S-ar putea pune unele întrebări despre utilizarea riglei de calcul și a logaritmilor, ca procedee de calcul. Arătați că riglele de calcul simple dau o precizie de 2—3 părți la 1 000, pe cînd logaritmii dau o precizie de aproximativ 1 la 1 000. Utilizarea unor asemenea procedee limitează numărul de cifre semnificative dar nu suficient pentru a li se acorda prea multă importanță în acest curs.

Unele omisiuni

Poate că unele omisiuni din primele capitole să pară curioase. Omisiunile au fost făcute intenționat și cu un anumit scop.

1. Considerăm că *memorizarea* este obositoare și deci nu se va pune accentul pe ea deoarece ar înșela pe elevi făcîndu-i să creadă că această activitate înseamnă știință. Există mult prea multe date chimice de memorizat și ele se dublează la fiecare zece ani. Elevii trebuie să capete noțiunile de bază astfel încît să le poată aplica la un caz particular. În privința simbolurilor și a nomenclaturii, elevul va trebui să învețe compușii pe care îi folosește văzînd numele și simbolurile asociate sistematic în text, pe scheme, sau din discuțiile purtate cu profesorul.
2. *Istoric:* am pus accentul pe aspectele contemporane ale chimiei. Este important de a-l face pe elev conștient că el se pregătește pentru a se ocupa cu problemele științifice ale zilelor noastre, nu cu cele de pe vremea lui Dalton.
3. *Elogiu:* accentuarea „sclipirilor de geniu" tinde să estompeze modul în care progresează știința și tinde să-l excludă pe elevul care nu are pretenții de geniu. Arătați în schimb că marile progrese ale chimiei făcute de cei mai mari oameni de știință pot fi înțelese de oricine, cel puțin retrospectiv. Aceste mari progrese sînt aproape întotdeauna precedate de un studiu intensiv, deliberat și de lungă durată.
4. *Răspunsuri la unele întrebări:* în acest capitol se pun unele întrebări care rămîn fără răspuns pentru a-l face pe elev să înțeleagă că există lucruri care trebuie studiate în continuare.

Scanned with OKEN Scanner

RĂSPUNSURI LA EXERCIȚII ȘI PROBLEME

Exercițiul 1-1

În figura 1-3 sînt reprezentați trei cilindri cu arii diferite ale secțiunilor transversale. În fiecare din acești cilindri se toarnă mercur pînă la o înălțimede 10,0 cm. Calculați presiunea în g/cm² pe fundul fiecărui cilindru. Densitatea mercurului este 13,5 g/cm³.

Răspuns

Presiunea = masa/suprafață

În fiecare caz masa unui cilindru este $\frac{\pi r^2 hd}{\pi r^2} = hd$ și numeric 10,0 cm × × 13,5 g/cm³ sau 135 g/cm².

Exercițiul 1-2

a. Adunați valorile produsului PV din Tabelul 1-2 și împărțiți cu 9 pentru a obține valoarea medie.
b. Pe o coală de hîrtie completați o a patra coloană a Tabelului 1-2 notînd diferența dintre valoarea fiecărui produs PV și valoarea medie pe care ați obținut-o la punctul a. Notați această coloană cu „Abatere".
c. Adunați cifrele din coloana abaterilor (fără a ține seama de semnele algebrice) și împărțiți cu 9 pentru a obține abaterea medie.
d. Comparați calculele făcute la punctele a și c cu rezultatul din Tabelul 1-2.

Răspuns

a. suma = 201,2

$$\frac{201,2}{9} = 22,355 \text{ sau } 22,4$$

b.

$P \times V$	Abatere
22,4	0
22,2	— 0,2
22,1	— 0,3
23,0	0,6
22,4	0
22,2	— 0,2
22,4	0
21,9	— 0,5
22,6	0,2

c. Suma abaterilor (ignorînd semnele minus) este 2,0

$$\frac{2,0}{9} = 0,222 \text{ sau } 0,2$$

d. Punctele a și c dau $22,4 \pm 0,2$ ca și în Tabelul 1-2.

Scanned with OKEN Scanner

Exercițiul 1-3

Trei oameni dau următoarele aprecieri asupra distanței pe șosea între orașele A, B, C și D.

A—B 35—40 km

B—C 45—55 km

C—D 30—35 km

Evaluați distanța pe șosea între A—C și între A—D

Răspuns

	Rezolvarea I	Rezolvarea II
distanța apreciată A—B	35—40	$37{,}5 \pm 2{,}5$ km
distanța apreciată B—C	45—55	$50{,}0 \pm 5{,}0$ km
distanța dedusă A—C	80—95	$87{,}5 \pm 7{,}5$ sau aprox. 88 ± 8 km
distanța apreciată A—C	80—95	$87{,}5 \pm 7{,}5$ km
distanța apreciată C—D	30—35	$32{,}5 \pm 2{,}5$ km
distanța dedusă A—D	110—130	$120{,}0 \pm 10{,}2$ km sau aprox. 120 ± 10 km

Exercițiul 1-4

Trei elevi măsoară diferite volume de apă folosind un cilindru gradat de 25 ml. După ce a scris valoarea pe tablă, fiecare elev toarnă proba sa într-un pahar de 100 ml. Cele trei probe sînt:

$22{,}5 \pm 0{,}5$ ml

$18{,}0 \pm 0{,}5$ ml

$24{,}0 \pm 0{,}5$ ml

Care este volumul total de apă din pahar și care este eroarea?

Răspuns

Adunați valorile volumelor și adunați erorile (incertitudinile). Volumul total este egal cu $64{,}5 \pm 1{,}5$ ml.

Exercițiul 1-5

Un inginer vrea să determine densitatea unui nou aliaj de magneziu. El găsește că proba cîntărește $33{,}35 \pm 0{,}01$ g și ocupă $18{,}6 \pm 0{,}2$ cm³. Calculați densitatea și indicați eroarea.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Densitatea = masă/volum = 33,4 g/18,6 cm^3 = 1,80 ± ? g/cm^3. Eroarea la 18,6 cm^3 este circa 1%, iar la 33,4 g este neglijabilă (aproximativ 0,03%). Eroarea răspunsului va fi aproximativ 1% sau 0,02 g/cm^3.

Problema 1

Indicați cîteva condiții care trebuie controlate dacă vreți să stabiliți cîți kilometri/litru de benzină vor parcurge diverse automobile.

Răspuns

Condițiile care ar trebui controlate sînt:
reglajul mecanic al mașinilor,
tehnica de conducere,
condițiile drumului — suprafața, numărul de viraje, dealuri,
vremea — viteza și direcția vîntului, temperatura.

Problema 2

Indicați cîteva condiții care ar trebui verificate dacă am vrea să determinăm eficiența diverșilor detergenți.

Răspuns

Factorii care ar trebui controlați includ:
felul și cantitatea de detergent folosit,
timpul de spălare,
temperatura apei,
materialul care se spală,
duritatea apei.

Problema 3

Indicați cîteva condiții care ar trebui verificate dacă am dori să determinăm conținutul de vitamină C din diverse sucuri de fructe.

Răspuns

Factorii care ar trebui controlați sînt printre altele:
expunerea probelor la aer,
expunerea probelor la lumină solară,
toate etapele procedeului analitic,
vechimea sucului.

Problema 4

Faceți o listă cu regularitățile și diferențele pe care le observați la diversele automobile pe care le-ați văzut.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Toate au 4 roți, un dispozitiv de direcție, motoare, pedale de acționare.
Toate pot merge înainte și înapoi.
Toate sînt construite în majoritate din metal.
Toate au nevoie de combustibil.
Ele diferă după culoare, vechime, starea de reparații, masă, confort, număr de portiere, dimensiune, puterea motorului, formă.

Problema 5

Făceți o listă cu regularitățile și diferențele pe care le puteți observa la diversele băuturi răcoritoare pe care le știți.

Răspuns

Toate au aromă.
Toate conțin un produs dulce.
Toate sînt lichide.
Ele diferă ca aromă, culoare, dimensiunea și forma ambalajului, preț, marcă, denumire.

Problema 6.

Faceți o listă a regularităților și diferențelor pe care le puteți observa la diversele săli de clasă din școală.

Răspuns

Toate au uși și ferestre, catedră pentru profesor, bănci sau scaune. Ele diferă ca dimensiune, formă, număr de table, diverse dispozitive speciale, aranjamentul băncilor, profesorul prezent în clasă.

Problema 7

Numiți cîteva substanțe, nemenționate în acest capitol, care să fie gaze la temperatura camerei.

Răspuns

Elevii ar putea să știe următoarele gaze care nu au fost menționate în capitol: butan, metan, azot, acetilenă, CO, CO_2, heliu, neon, H_2S.

Problema 8

Hidrogenul, heliul și dioxidul de carbon sînt gaze la temperatura camerei. Ce diferențe în proprietățile acestor gaze explică următoarele afirmații?
(a) Hidrogenul și heliul se folosesc la umplerea balòanelor, pe cînd dioxidul de carbon nu se folosește.
(b) Heliul este mai puțin periculos de folosit.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

(a) CO_2 are o densitate mai mare ca aerul.

(b) Heliul nu este inflamabil.

Problema 9

O piatră are o masă de 42,0 g dacă este cîntărită în aer. Cîntărită în tetraclorură de carbon lichidă, masa aparentă a pietrei este 34,0 g. Tetraclorura de carbon are o densitate de 1,59 g/cm³.

(a) Care este volumul pietrei?

(b) Care este densitatea pietrei?

Răspuns

(a) Piatra prezintă o modificare aparentă a masei de 8,0 g. Ea a dezlocuit această masă de CCl_4.

$$\text{Volumul} = \frac{8{,}0\ \text{g}}{1{,}59\ \text{g/cm}^3} = 5{,}04\ \text{cm}^3 \text{ sau aprox. } \mathbf{5{,}0\ cm^3}$$

(b) Densitatea pietrei este $\frac{42{,}0\ \text{g}}{5{,}0\ \text{cm}^3} = 8{,}4\ \text{g/cm}^3$

Problema 10

Calculați densitatea unui obiect de formă neregulată folosind următoarele date. Pentru determinarea volumului obiectului s-a folosit dezlocuirea apei. Exprimați răspunsul dat prin numărul corect de cifre. (Folosiți valoarea 1,00 g/cm³ pentru densitatea apei).

Volumul de apă din cilindrul gradat înainte de a cufunda (imersa) obiectul	20,0 cm³
Volumul de apă din cilindrul gradat după ce s-a cufundat (imersat) obiectul	32,6 cm³
Masa obiectului în aer	34,0 g

Răspuns

Volumul obiectului este $32{,}6 - 20{,}0 = 12{,}6\ \text{cm}^3$

Densitatea este $\frac{34{,}0\ \text{g}}{12{,}6\ \text{cm}^3} = 2{,}70\ \text{g/cm}^3$

Problema 11

Stabiliți o metodă pentru determinarea densității unui obiect care plutește pe apă.

Răspuns

Problema este de a găsi volumul obiectului. Există mai multe mijloace dependente de densitatea obiectului și de ceea ce există la îndemînă.

Dacă obiectul este o figură regulată, volumul său se determină prin măsurare.

Dacă figura este neregulată, se imersează într-un lichid (mai puțin dens ca apa) în care se va scufunda. Dacă nu avem la dispoziție un asemenea lichid, împingeți obiectul în jos cu o sîrmă subțire sau atașați la el o masă cu volum cunoscut.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 12

Ce credeţi că s-ar întîmpla cu coloana de mercur a unui barometru (Fig. 1-4, p. 18) dacă veţi face următoarele lucruri?
(a) Scoateţi tubul de sticlă al barometrului din poziţia sa verticală.
(b) Duceţi barometrul pe un munte înalt.
(c) Coborîţi barometrul pe fundul unui bazin de înot.

Răspuns

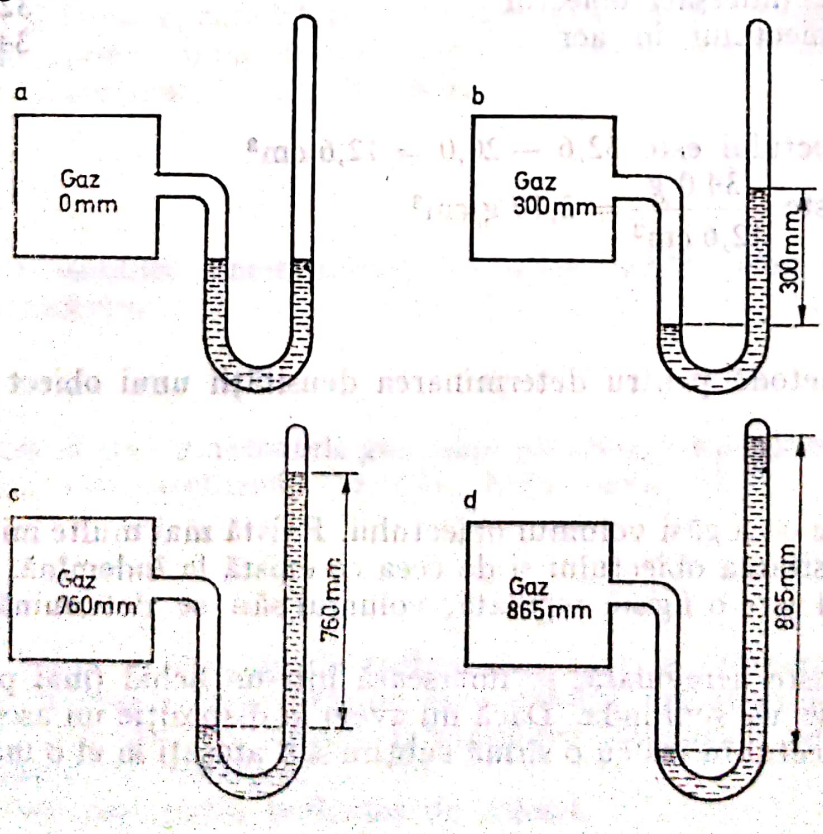
(a) Partea de sus a mercurului va rămîne la o distanţă verticală fixă (presiunea atmosferică) deasupra părţii de jos. Într-un tub înclinat, lungimea mercurului va fi mai mare decît într-o coloană verticală.
(b) Coloana de mercur se va scurta arătînd că presiunea este mai mică.
(c) Coloana de mercur se va lungi deoarece la presiunea atmosferică se adaugă presiunea apei.

Problema 13

În vasul gol al unui manometru cu tub închis se introduce lent un gaz (vezi Figura 1-5, p. 18). Reprezentaţi nivelele mercurului din manometru, arătînd diferenţa de înălţime, în milimetri, între cele două nivele ale mercurului:
(a) înainte de a introduce gazul în vasul gol;
(b) cînd presiunea gazului din vas este 300 mm Hg;
(c) cînd presiunea gazului din vas este 750 mm Hg;
(d) cînd presiunea gazului din vas este 865 mm Hg.

Răspuns

Vezi diagrama.



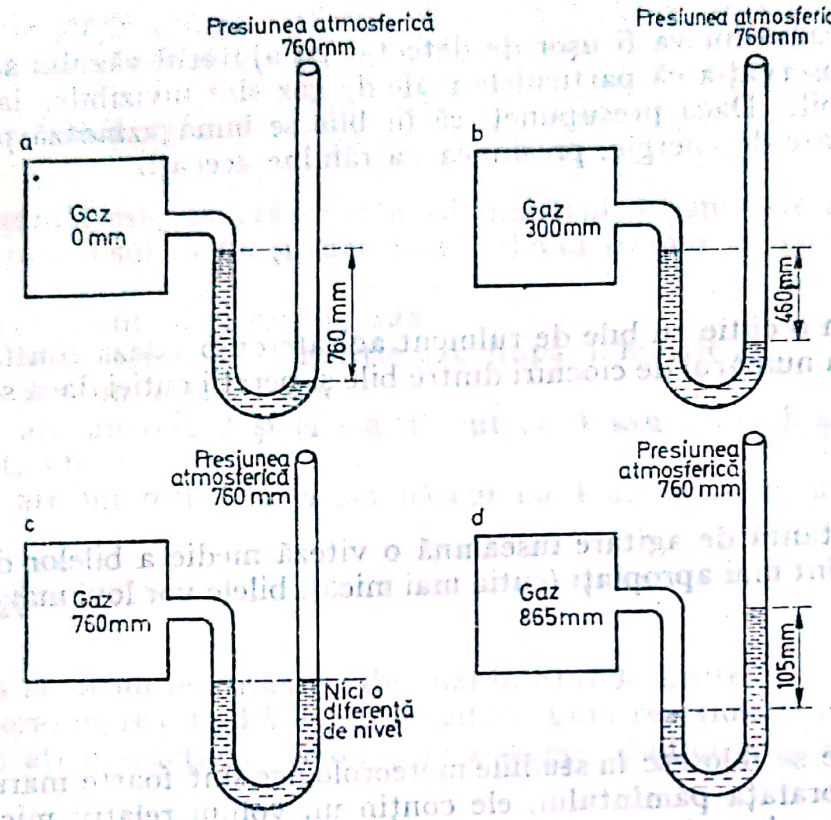
Scanned with OKEN Scanner

Problema 14

Repetaţi problema 13, cu un manometru cu tub deschis (vezi Figura 1-6, p. 19). Folosiţi valoarea de 760 mm Hg pentru presiunea atmosferică.

Răspuns

Vezi diagrama



Problema 15

Enumeraţi trei unităţi de mărime diferite care ar putea fi folosite pentru a exprima viteza unui vehicul spaţial.

Răspuns

Unităţi posibile sînt km/oră, cm/s, ani-lumină/an, km/zi, cm/secol sau oricare unitate de lungime împărţită la oricare unitate de timp.

Problema 16

De ce este necesar să menţinem temperatura constantă la studiul efectului presiunii asupra volumului unui gaz.

Răspuns

Deoarece atît presiunea, cît şi volumul se modifică dacă se schimbă temperatura.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 17

Să presupunem că în exercițiul cu bilele de rulment care sînt agitate într-o cutie de material plastic s-au folosit bile foarte mici. S-ar putea detecta ușor o singură ciocnire? Presiunea pe pereții cutiei va fi mult mai mare, mult mai mică sau aproximativ aceeași în cazul bilelor mai mici? Explicați răspunsul.

Răspuns

O singură ciocnire nu va fi ușor de detectat cu ajutorul văzului sau auzului. Puteți face observația că particulele reale de gaz sînt invizibile, iar ciocnirile lor nedetectabile. Dacă presupuneți că în bile se înmagazinează prin agitare aceeași cantitate de energie, presiunea va rămîne aceeași.

Problema 18

Să considerăm o cutie cu bile de rulment agitate cu o viteză constantă. Ce se va întîmpla cu numărul de ciocniri dintre bile și pereții cutiei dacă s-ar micșora cutia?

Răspuns

O viteză constantă de agitare înseamnă o viteză medie a bilelor de rulment. Dacă pereții sînt mai apropiați (cutia mai mică), bilele vor lovi mai des pereții.

Problema 19

Baloanele care se folosesc în studiile meteorologice sînt foarte mari. Cînd sînt readuse la suprafața pămîntului, ele conțin un volum relativ mic de gaz în comparație cu volumul pe care îl ating cînd se află în aer. Explicați de ce.

Răspuns

Pe măsură ce un balon se înalță, presiunea atmosferică scade. Volumul de gaz din balon se mărește. (Mai intervin și modificări de temperatură și deci PV nu este constant). Dacă baloanele ar fi complet umplute la lansare, gazul s-ar pierde căci ar sparge balonul la ridicare.

Problema 20

Dați mai multe exemple de două variabile care să fie astfel corelate încît atunci cînd o variabilă crește, cealaltă descrește. Exemplu, presiunea și volumul unui gaz.

Răspuns

Lățimea și lungimea unei arii constante, înălțimea unui ascensor și înălțimea contragreutății sale, înălțimile celor două margini ale unui leagăn, spațiile pline și goale ale unui volum dat.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 21

Exprimați matematic relația dintre numărul de zile pe care le-ați trăit și vîrsta în ani. Neglijați numărul de ani bisecți din cursul vieții. Cum veți modifica relația matematică pentru a ține seama și de anii bisecți?

Răspuns

Zile totale = (365) × (ani)
Pentru a introduce anii bisecți

$$\text{zile totale} = (365) \times (\text{ani}) + \frac{\text{ani}}{4}$$

Această formulă este exactă doar dacă numărul de ani este divizibil cu 4. Pentru ca răspunsul să fie și mai exact, elevul trebuie să mai adauge o zi, dacă:

1. S-a născut înainte de 1 martie, *sau*
2. ziua sa de naștere este 1 martie sau după 1 martie *și*
   a. ani/4 are un rest 3, *sau*
   b. ani/4 are un rest 2 și el s-a născut cu 1 sau 2 ani înaintea unui an bisect, *sau*
   c. ani/4 are un rest 1 și el s-a născut cu 1 an înaintea unui an bisect.

Problema 22

În 1960 s-a făcut un recensămînt decenal în Statele Unite. S-a găsit că populația unui oraș mare este 3.846.523 locuitori. Cum reacționați față de această cifră? Cum ați fi reacționat înainte de a începe studiul acestei cărți?

Răspuns

Numărul de locuitori este probabil mai puțin sigur decît cele șapte cifre semnificative. În perioada de înregistrare ar fi putut avea loc decese sau nașteri. Unele persoane ar fi putut fi plecate din oraș sau prea plictisite ca să mai deschidă ușa sau nedorind în mod voit să se prezinte. În orice caz, numărul se va schimba după cîteva luni. Poate că 3 846 000 ± 3 000 ar fi fost o cifră mai instructivă. Înainte de a studia eroarea, majoritatea elevilor ar fi acceptat cifra deși cu toții „rotunjim" asemenea numere cînd le citim sau le repetăm. Această rotunjire se face din comoditate și nu din înțelegerea erorii măsurării.

Problema 23

Ce credeți că va costa mai mult, un cub de fier cu latura de 1 cm sau un cub de fier cu latura de 1,000 cm? De ce?

Răspuns

Cubul cu latura de 1,000 cm va avea un preț de cost mai mare. Timpul necesar pentru a produce un bloc cu o precizie de 0,001 cm va mări considerabil prețul de cost față de tăierea unui cub cu latura de 1 cm.

Scanned with OKEN Scanner

PROBLEME PROPUSE PENTRU TEST

Următoarele întrebări sînt propuse pentru o probă de control la care se permite folosirea Manualului. Ele sînt mai multe decît este necesar și de aceea trebuie efectuată o selecție.

I. Observațiile se fac doar prin examinarea unei lumînări care arde.

1. Care din următoarele afirmații reprezintă mai curînd o interpretare decît o observație?
   (1) Lumînarea emite lumină și căldură cînd arde.
   (2) Fitilul este format din trei fire împletite.
   (3) Lumînarea care arde face sau nu face zgomot.
   (4) Lumînarea arde formînd dioxid de carbon și apă.
   (5) Partea de sus a lumînării se umezește cu un lichid incolor, iar vîrful lumînării capătă o formă de cupă.

Răspuns: (4).

2. Care din afirmațiile de mai sus pot fi considerate ca descrieri *cantitative*?

Răspuns: (2) și (3).

3. Care din afirmațiile de mai sus pot fi considerate ca descrieri *calitative*?

Răspuns: (1) și (5).

II. Într-un grup de elevi, fiecare elev a fost pus să măsoare temperatura unui pahar cu apă care fierbe și a unui pahar cu gheață și apă, ambele măsurări făcîndu-se cu o precizie de 0,2°C. Fiecare elev a folosit propriul său termometru și a notat citirile pe tablă. S-au obținut următoarele date:

Elev	Temperatura apei care fierbe, °C	Temperatura apei cu gheață, °C
1	98,8	0,4
2	99,0	0,0
3	98,6	0,2
4	98,4	−0,2
5	99,2	0,0
6	98,8	0,0
7	98,8	0,4

4. Folosind toate datele din tabel, exprimați temperatura de fierbere a apei sub forma ____ ± ____ °C.

Răspuns: 98,8 ± 0,2°C

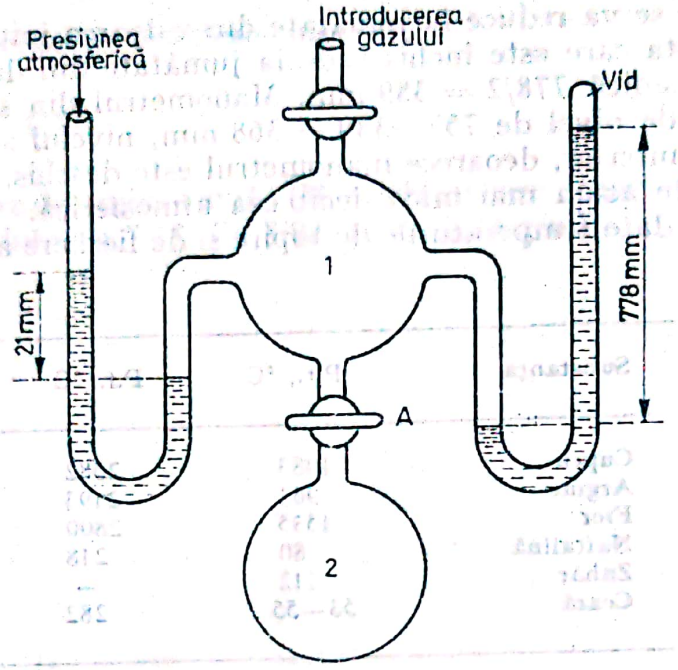
5. Care este eroarea la măsurarea temperaturii apei cu gheață? ± ____°C.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns: ± 0,2°C.

6. Care este eroarea la diferența dintre temperatura de fierbere și temperatura de topire?
   ± —— °C.

Răspuns: ± 0,4°C.



III. Cînd începe experiența, ambele robinete sînt închise. Vasul 1 conține gaz, iar vasul 2, de dimensiune egală, este vidat. Neglijați volumele din tuburile manometrice.

7. Presiunea gazului în vasul 1 este:
   (1) 21 mm Hg
   (2) 778 mm Hg
   (3) 799 mm Hg
   (4) 757 mm Hg
   (5) nici una din aceste valori

Răspuns: (2)

8. Presiunea atmosferică este:

   (1) 21 mm Hg
   (2) 778 mm Hg
   (3) 799 mm Hg
   (4) 757 mm Hg
   (5) nici una din aceste valori

Răspuns: (4)

9. Ce se va întîmpla cu presiunea cînd se deschide robinetul A?
   (1) manometrul din stînga va rămîne neschimbat,
   (2) manometrul din dreapta va rămîne neschimbat,

Scanned with OKEN Scanner

(3) manometrul din stînga va arăta o diferenţă de 410 mm între nivelele coloanelor de Hg,
(4) manometrul din dreapta va arăta o diferenţă de 389 mm între nivelele coloanelor de Hg,
(5) nu se va întîmpla nimic din cele afirmate mai sus.

Răspuns:

(4) Presiunea se va reduce la jumătate din valoarea iniţială. Manometrul din dreapta care este închis cade la jumătate din diferenţa iniţială a nivelelor, adică 778/2 = 389 mm. Manometrul din stînga va arăta o diferenţă de nivel de 757—389 = 368 mm, nivelul superior aflîndu-se în braţul interior, deoarece manometrul este deschis, iar presiunea din sistem este acum mai mică decît cea atmosferică.

IV. Mai jos sînt date temperaturile de topire şi de fierbere ale unor substanţe uzuale.

Substanţa	P.t., °C	P.f., °C
Cupru	1083	2582
Argint	961	2193
Fier	1535	2800
Naftalină	80	218
Zahăr	112	—
Ceară	53—55	282

10. Ce regularitate pare să existe între cele şase temperaturi de topire?

Răspuns:

Temperaturile de topire ridicate aparţin substanţelor metalice.

11. Aceeaşi regularitate este valabilă şi pentru temperaturile de fierbere indicate?

Răspuns: Da.

12. Formulaţi două întrebări pe care vi le puneţi în legătură cu aceste date întrebîndu-vă „de ce"?

Răspuns

Elevii ar putea da răspunsuri de forma: (1) Toate metalele au temperaturi de topire şi de fierbere ridicate? (2) Toate substanţele care nu sînt metale au temperaturi de fierbere şi de topire scăzute?

V. 13. Care este densitatea unui obiect dacă 83,6 g ocupă un volum de 14,3 ml?

Răspuns

$$D = \frac{M}{V} = 83{,}6/14{,}3 = 5{,}85 \text{ g/ml}$$

Scanned with OKEN Scanner

VI. 14. S-a constatat că o lingură metalică are o masă de 27,63 g în aer și o masă de 24,48 g în apă. Care este densitatea metalului? Argintul are o densitate de 10,5 g/ml. Lingura poate fi de argint?

Răspuns

$$\begin{array}{r} 27{,}63 \\ 24{,}48 \\ \hline 3{,}15 \end{array}$$

g și deci ml de apă dezlocuită

$$\frac{27{,}63}{3{,}15} = 8{,}78 \text{ g/ml}$$

Nu, lingura nu este de argint curat. (Metalele cu care ar putea fi aliat argintul și densitățile lor sînt: Sn 7,28, Cu 8,92, și Zn 7,14 g/ml).

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 2

TEORIA ATOMICĂ

SCOP ŞI METODICĂ

În capitolul 2, expunerea teoriei atomice nu se face respectînd dezvoltarea ei istorică ci se bazează în special pe combinarea datelor de volum şi nu a datelor de masă. Logica acestui mod de tratare este mai simplă pentru elev şi apelează la date experimentale accesibile la această etapă. În paragraful Discutarea principiilor de bază (p. 50) se discută în amănunt argumentele şi motivele noastre în favoarea acestei metode. Paragraful acela trebuie citit cu atenţie.

Acest capitol urmăreşte un dublu scop: pe de o parte, să prezinte modul în care se construieşte o teorie, iar pe de altă parte, să introducă noţiunea de moleculă prin legea lui Avogadro. Capitolul 1 a fixat cadrul pentru atingerea primului scop prin explicaţiile sale referitoare la gaze. Aici, tema principală va fi prezentarea metodei ştiinţifice în acţiune. Aceasta se va face folosind seria de întrebări prin care încercăm de a afla ceea ce se întîmplă; care experienţă va furniza datele necesare, care sînt rezultatele, ce modificare a teoriei este necesară, ce va implica această modificare etc.

Pentru atingerea celui de al doilea scop, vom arăta că şi alte gaze în afară de oxigen se supun legii $PV = constant$. După ce vom constata că pentru a rezulta aceeaşi valoare numerică constantă sînt necesare mase diferite, ne vom întreba de ce. Aceasta ne va face să căutăm anumite proprietăţi ale gazelor şi astfel vom putea propune că moleculele diferitelor gaze sînt diferite şi că deosebirile dintre ele se datorează atomilor diferiţi pe care îi conţin. De aici este normal să ne punem în continuare întrebări legate de masa unei molecule. Folosind legea volumelor la combinarea gazelor, împreună cu legea lui Avogadro, putem da un răspuns la aceste întrebări şi putem stabili structura biatomică pentru O_2, H_2 şi alte gaze. De aici urmează în mod firesc simbolurile şi formulele.

Procedeul ales permite ca fiecare noţiune să fie precedată de dovezi experimentale — unele obţinute direct de elev, iar altele descrise în Manual.

REZUMAT

Se foloseşte modelul de particule al gazelor pentru a corela datele de presiune-volum ale unui gaz (2-1). Se constată că şi alte gaze se supun regulei $PV = constant$, dar pentru a obţine aceeaşi valoare numerică a constantei sînt necesare mase diferite. Întrebîndu-ne de ce se întîmplă acest lucru ajungem la două răspunsuri posibile.

Datele experimentale asupra reacţiei $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$ duc la legea volumelor la combinarea gazelor (2-2). Legea lui Avogadro dă cea mai simplă explicaţie a raportului de numere întregi al volumelor de gaze care reacţionează.

Scanned with OKEN Scanner

Urmează masa relativă (2-3) și numărul de atomi dintr-o moleculă (2-4).

Elementele și compușii sînt definiți după tipurile de atomi (2-5). Se introduc simbolurile.

Se discută formulele și modelele (2-6).

Molul ca unitate (2-7) se folosește pentru a fixa masa molară (2-8). Aceste noțiuni permit efectuarea unor calcule chimice (2-9).

Rezumatul final (2-10).

NOȚIUNI NOI

1. Legea lui Avogadro.
2. Masa relativă a moleculelor.
3. Molul.
4. Modele de molecule.
5. Simboluri și formule.

PROGRAM ȘI MATERIALE AJUTĂTOARE

Timp sugerat: 10 zile

Paragraful din text	Tema și alte lucrări	Exerciții	Probleme		
			Ușoare	Medii	Grele
	Demonstrația 2. Masa acrului Exp. 5. Masele volumelor egale de gaze				
2–1	Dezvoltarea teoriei științifice Demonstrația 3. Mișcarea moleculară Demonstrația 4. Modelul de particule al gazelor Demonstrația 5. Solubilitatea NH_3 sau HCl Demonstrația 6. Reacția NH_3 cu HCl	1	1, 2		
2–2	Volumele de gaze care reacționează		3		
2–3	Masa relativă a moleculelor	2	4		
2–4	Numărul de atomi în molecule				
2–5	Elemente și compuși	3,4	5–8		
2–6	Formule chimice Demonstrația 7. Construirea modelelor moleculare		9	10–12	
2–7	Molul Demonstrația 8. Mărimea unui mol de apă în stare lichidă și în stare gazoasă	6	13, 14, 16	15	17
2–8	Masa molară	7–9	18		19, 20

Scanned with OKEN Scanner

Paragraful din text	Tema și alte lucrări	Exerciții	Probleme		
			Ușoare	Medii	Grele
2–9	Calcule bazate pe mol	10, 11	29, 35–38	22–24 27, 28, 30–34 39–42	21, 25, 26
	Exp. 6. Reacția fier-sulfat de cupru Exp. 7. Reacția cupru-azotat de cupru Exp. 8. Conservarea masei în cursul transformărilor chimice				
2–10	Recapitulare				

Dacă nu aveți la îndemînă modele detașabile de H_2 și O_2 pentru a arăta echilibrarea unei ecuații, construiți cîteva modele înainte de Capitolul 3.

TRATARE

Urmează
Demonstrația 2. MASA AERULUI

Urmează
Exp. 5 MASELE VOLUMELOR EGALE DE GAZE

2–1. Implicațiile și dezvoltarea unei teorii științifice

Acest paragraf folosește modelul de particule al gazelor din Capitolul 1 ca punct de plecare pentru a pune întrebări despre comportarea *PV*. Faceți din această prezentare și din paragrafele următoare exemple pentru etapele metodei științifice prezentată mai înainte în Capitolul 1.

Găsiți ocazia să explicați în mod clar elevilor ceea ce se va întîmpla în acest capitol. Vom parcurge modul tipic de elaborare și îmbogățire a unui model. El este propus la început ca să exemplificăm o proprietate particulară într-un anumit domeniu de condiții. Pe măsură ce se iau în considerare și alte aspecte ale comportării sau se lărgește domeniul, modelul se modifică (uneori se înlocuiește, dar nu și în cazul de față). În practică, dar nu în acest capitol, acest proces de revizuire se continuă pînă cînd întreaga comportare este descrisă în modul cel mai adecvat, dar de obicei nu perfect, sau pînă cînd se demonstrează că modelul este atît de puțin valabil încît se renunță la el și se alege unul nou.

Urmează
Demonstrația 3. MIȘCAREA MOLECULARĂ

Scanned with OKEN Scanner

În acest paragraf *presupunem* că „împingerea" este aceeași la fiecare ciocnire. Desigur că știți, și elevul poate a observat și el aceasta din demonstrațiile făcute, că acest lucru nu este așa, dar vom reveni la această problemă mai tîrziu. Ipoteza este totuși satisfăcătoare în această etapă.

Notă: Nu este încă momentul să se înceapă discutarea legilor gazelor (Cap. 4) sau a structurii moleculare (Cap. 10 și 16).

Un al doilea scop al acestui paragraf este de a insufla ideea că particulele de gaze diferite sînt diferite. Se vor folosi datele de PV pentru a arăta că se ajunge la regularitarea cu caracterul cel mai general atunci cînd se verifică mase diferite de gaze. *Reamintiți-vă* că elevul încă nu știe nimic despre masa molară; cifrele reprezintă doar valorile necesare pentru a face ca aceeași regularitate să se aplice la fiecare gaz în parte. Plecînd de la masele diverselor probe, ajungem să ne punem întrebarea despre masele particulelor individuale.

Acest paragraf, împreună cu paragrafele următoare, cît și Exp. 5, caută să prezinte legea lui Avogadro ca pe o explicație simplă, rațională, a unor fenomene legate de gaze. Insistați asupra procedeului de continuă revenire a modului de tratare. Întrebările pe care ni le punem legate de $PV = k$ duc la unele explicații noi (A și B din Manual, p. 37). Acestea la rîndul lor sugerează noi experiențe care vor face ca una din explicații să pară mai probabilă decît cealaltă. Principiul autoconcordanței definit de asemenea „probabilități", întîlnit de multe ori la diverse metode, constituie o *dovadă științifică*. Capitolul 8 din acest Ghid va trata mai în detaliu problema dovezilor științifice.

Urmează

Demonstrațiile 4—6

MODELUL DE PARTICULE AL GAZELOR
SOLUBILITATEA NH_3 SAU HCl
REACȚIA NH_3 CU HCl

2—2. Volumele de gaze care reacționează

Veți enunța legea volumelor la combinarea gazelor. Faceți și observația că toate acestea vor servi la reacții și la echilibrarea ecuațiilor. Mențineți însă atenția concentrată asupra raționamentului care implică legea lui Avogadro prin raporturile de numere întregi ale volumelor *fără* a face referiri la reacția propriu-zisă care are loc. De fapt, dacă întreaga discuție s-ar face pe baza formulelor s-ar ajunge la un cerc vicios, deoarece formulele chimice se deduc din legea lui Avogadro. Lăsați ecuațiile chimice pentru Capitolul 3, după ce s-au introdus simbolurile și formulele.

2—3. Masele relative ale moleculelor

Poate că ați observat utilizarea permanentă a „masei" și nu a „greutății", cînd vorbim de probe, particule, molecule. Operația de determinare a masei se numește totuși „cîntărire", deoarece „masare" are cu totul alt sens. Pentru

Scanned with OKEN Scanner

a rămîne consecvenţi era necesar să ne hotărîm ce să facem cu expresia uzuală „greutate moleculară". În paragraful 2-8 vom introduce termenul „masă molară" pentru masa unui mol. Va trebui să vă obişnuiţi cu această nouă expresie. Ea are următoarele avantaje:

a. Masa reprezintă termenul corect pentru ceea ce determinăm în realitate.

b. Termenul masă molară este asemănător cu volum molar, căldură molară de reacţie şi aşa mai departe.

c. Termenul este mai descriptiv şi mai scurt decît „greutate moleculară" sau „greutatea unei molecule-gram", care erau denumirile corespunzătoare mai vechi.

d. Elevul nu are nici o preferinţă pentru vreuna din expresii.

Oricum, evitaţi să spuneţi „masă molară" în acest paragraf. Gîndiţi-vă la avantajele de a aştepta pînă la paragraful 2-8, după ce s-au definit mai întîi moleculele, s-a introdus molul şi s-au lămurit termenii element şi compus.

Accentuaţi că oricare gaz *poate* fi luat ca standard (aşa cum s-a luat oxigenul în Manual). Această problemă a unui standard arbitrar revine în mod sistematic (ΔH în Capitolul 10 şi $E°$ în Capitolul 15).

2—4. Numărul de atomi dintr-o molecula

Elevii fac deseori confuzii în legătură cu gazele biatomice. „De unde ştiţi?" este o întrebare obişnuită. Exemplul arată raţionamentul făcut pentru oxigen. Probabil că ar merita să se prezinte toate gazele biatomice uzuale (H_2, O_2, N_2, F_2, Cl_2) măcar pentru a familiariza pe elevi cu ele.

2—5. Substanţe: elemente şi compuşi

Probabil că cel mai bine este să nu încercaţi să daţi o definiţie extrem de precisă a cuvintelor *atom*, *element*, *moleculă* şi *compus*. Este suficientă utilizarea acestor termeni şi referinţele despre particule făcute în Capitolele 1 şi 2. Luaţi de exemplu cuprul. Întrebaţi care sînt proprietăţile lui (culoare, conductibilitate electrică, conductibilitate termică, densitate, maleabilitate etc.). Elevii vor şti toate acestea în mod calitativ. Arătaţi cîteva elemente mai puţin uzuale pe care le aveţi în laborator, cum ar fi P, Na, Br_2, Zn sau altele. Scoateţi în evidenţă că toate acestea se numesc elemente pentru că experienţele arată că ele conţin doar un singur tip de atomi.

Compuşii sînt ceva mai dificil de prezentat. Deşi aproape tot ceea ce vedem este format din compuşi şi nu din elemente, multe din aceste obiecte sînt amestecuri, polimeri, minereuri şi produşi naturali cu structură complexă (deseori necunoscută). Acestea însă nu sînt exemple bune. Exemplele tradiţionale sînt apa, sarea şi zahărul. Alte exemple pe care ar putea să le cunoască elevul sînt alcoolul (medicinal), praful de copt ($NaHCO_3$), fixatorul fotografic ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, tiosulfatul de sodiu), sarea amară ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$, sulfat de magneziu) şi laptele de magneziu ($Mg(OH)_2$, hidroxid de magneziu). Arătaţi doar compuşii şi numiţi-i fără să daţi încă formulele.

În general reducem la minimum memorizarea formulelor chimice deoarece pot induce în eroare. $CuCl_2$ sugerează că un atom de cupru se combină cu doi atomi de clor. Acest lucru are loc doar în fază gazoasă o condiţie greu

Scanned with OKEN Scanner

de înțeles pentru începători. În stare solidă, fiecare atom de cupru este înconjurat de șase atomi de clor, patru la o distanță de 2,3 Å și doi la 2,85 Å. Există multe alte asemenea exemple. De asemenea, memorizarea „valențelor" și formulelor poate face pe elev să creadă că toți compușii se *supun* regulilor de combinare respective. Excepțiile sînt însă extrem de numeroase. Ni și S formează NiS, dar mai formează și Ni_3S_2 și Ni_6S_5. Cobaltul formează chiar și Co_9S_8! Clorul și oxigenul formează Cl_2O, ClO_2 și Cl_2O_7, și poate și alți compuși. Pe de altă parte, $NaHSO_3$ nu există în formă stabilă; la fel nici NCl_5, deși PCl_5 este bine cunoscut.

Insistați asupra schimbărilor pe care le suferă compușii pentru a forma diverși produși ceea ce ne duce la concluzia că un compus conține mai multe tipuri de atomi și nu unul singur. Manualul tratează apa și zahărul. Puteți face demonstrația că alcoolul arde (formînd apă și CO_2) sau să amestecați oțet și praf de copt pentru a da CO_2. Toate acestea vor furniza un material de bază la care vă veți referi în Capitolul 3 unde se introduc reacțiile chimice.

Pentru un elev începător, denumirile chimice și simbolurile reprezintă ceva foarte neobișnuit. Ele trebuie tratate ca termeni convenționali. Încurajați pe elevi să învețe simbolurile, dar nu-i forțați să memorizeze o listă prea lungă. Faceți astfel ca utilizarea lor să pară atît de simplă și importantă, încît elevul să simtă singur că trebuie să le învețe.

2–6. Formule chimice

Același mod de tratare pe care l-ați aplicat la simbolurile elementelor va trebui să fie folosit și la formule. Faceți bine legătura între formula scrisă sub forma H_2O și cea desfășurată (mai intuitivă), cît și de modelele cu bile și cele spațiale. Pregătiți elevii pentru diversele moduri de a reprezenta formulele. Formulele structurale sînt clar definite în acest paragraf, iar fig. 2-6 din Manual prezintă cîteva asemenea formule.

Puteți să-l asigurați pe elev că veți consacra suficient de mult timp pentru a-i arăta cum se învață dimensiunea, forma și aranjamentul atomilor în molecule și avantajele de a ști aceste lucruri. *Nu este încă acum momentul potrivit pentru a dezvolta aceste cunoștințe.* Deși se fac multe referiri la modele, detaliile vor fi date în Capitolele 10 și 16. Se va acorda acolo o atenție deosebită acestor modele. Ele vor fi folosite în Capitolul 3 pentru a ilustra prima echilibrare a unei ecuații.

Urmează

Demonstrația 7. CONSTRUIREA MODELELOR MOLECULARE

2–7. Molul

Motivele pentru care insistăm atît de mult asupra molului sînt expuse în cadrul paragrafului Discutarea principiilor de bază (p. 53). Am definit molul ca o masă dintr-un material și am discutat utilizarea sa în măsurarea reală a unui mol. Pe de altă parte am scos în evidență semnificația numărului de particule dintr-un mol și am extins noțiunea la orice fel de particulă.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, un mol reprezintă $6{,}0 \times 10^{23}$ particule de oricare tip — de exemplu atomi, ioni, electroni, molecule sau chiar oameni, bani sau calorii.

Urmează

Demonstrația 8. MĂRIMEA UNUI MOL DE APĂ ÎN STARE LICHIDĂ ȘI ÎN STARE GAZOASĂ

Acest mod de tratare oferă o serie de avantaje pe care profesorii le-au apreciat ca fiind foarte importante:

(a) Ideea de mol se acceptă și se înțelege foarte ușor.

(b) Metoda de rezolvare a problemelor folosind molul concordă în mod evident cu stabilirea coeficienților unei ecuații chimice.

(c) Nu sînt necesare și nu se introduc unități speciale (echivalenți, greutăți corespunzînd unor formule, greutăți care se combină).

Elevul trebuie să înțeleagă că alegerea primei mase molare este arbitrară. După această primă alegere, toate celelalte se determină experimental, stabilindu-se totodată numărul lui Avogadro. Acest lucru se poate face în raport cu diverse scări, așa cum se arată în paragraful Discutarea principiilor de bază, folosindu-se cea mai convenabilă scară, fără nici un alt criteriu.

Se pot pune întrebări asupra metodelor de determinare a numărului lui Avogadro. Această problemă este tratată în cadrul paragrafului Discutarea principiilor de bază, arătînd că pînă pe la începutul secolului, cînd au început să se cerceteze detaliile modelului molecular, chimiștii nu au avut nevoie de a-l ști pe N. Pentru elev, un răspuns bazat pe experiența lui Millikan (Cap. 6) și pe legile lui Faraday (Cap. 15) este mai ușor de înțeles și mai strîns legat de ceea ce vom studia. Cea mai bună explicație va adopta următoarea linie logică: mai tîrziu veți studia două serii de experiențe. Una dintre ele determină sarcina unui singur electron; cealaltă măsoară care este sarcina totală necesară pentru ca un mol de atomi de argint să se depună din soluție ca metal (o transformare care consumă cîte un electron pentru fiecare atom). Făcînd împărțirea ca mai jos, vedem că

$$\frac{\text{sarcina totală/mol}}{\text{sarcina/electron}} = \frac{\text{număr de electroni}}{\text{mol}} =$$

$$= \frac{\text{număr de atomi}}{\text{mol}} = \text{numărul lui Avogadro}$$

Dacă vreți, puteți să faceți doar o simplă înșiruire a celorlalte metode — difracția razelor X, dezintegrarea radioactivă, mișcarea browniană — dar discutarea lor nu este utilă deoarece elevului îi lipsesc cunoștințele fundamentale corespunzătoare.

2–8. Masa molară

În cadrul paragrafului Discutarea principiilor de bază (p. 53) se comentează metodele de determinare a masei molare, dar nu avem intenția să le discutăm în clasă. Dacă se pune vreo întrebare, insistați asupra metodei den-

Scanned with OKEN Scanner

sitătii gazului, bazată pe legea lui Avogadro. Elevul va face o experiență (Exp. 7) de tipul celor folosite la determinarea multor mase molare. Bineînțeles că în Experiența 5 el a determinat masa molară a unui gaz, deși acest lucru nu putea fi menționat atunci. Problema 26 pune lucrurile la punct.

Asigurați-vă că elevii știu relația dintre masa molară și numărul lui Avogadro:

$$\text{masa molară} = \text{masa a } 6{,}0 \times 10^{23} \text{ particule.}$$

2–9. Calcule bazate pe mol

Acest paragraf va fi folosit pentru a-l face pe elev să se deprindă cu transformarea gramelor în moli și invers. Această etapă este importantă în rezolvarea problemelor bazate pe ecuații. Ecuațiile și problemele folosind asemenea transformări vor apare treptat, așa că este esențial să se realizeze o înțelegere bună a acestei idei fundamentale.

Formulele empirice creează o anumită îndemînare în conversia grame—moli *și* întăresc relația între moli și numărul de particule (atomi în acest caz). În plus, formulele empirice vă pot ajuta să arătați că formulele chimice sînt un rezultat al experiențelor și vor apărea mai tîrziu în Capitolul 18 despre substanțe organice.

Urmează

Exp. 6. REACȚIA FIER — SULFAT DE CUPRU

Urmează

Exp. 7. REACȚIA CUPRU — AZOTAT DE ARGINT

Urmează

Exp. 8. CONSERVAREA MASEI ÎN CURSUL TRANSFORMĂRILOR CHIMICE

MATERIAL SUPLIMENTAR

Cărți

Bruce H. Mahan, UNIVERSITY CHEMISTRY (*Chimia pentru universitate*), Addison Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Mass. (1965). Primele două capitole se ocupă de gaze, teoria atomică și moli.

W.F. Kieffer, THE MOLE CONCEPT IN CHEMISTRY (*Noțiunea de mol în chimie*), Reinhold Publishing Corp., New York (1963). O carte utilă pe tot parcursul lecțiilor din acest Manual.

Scanned with OKEN Scanner

DISCUTAREA PRINCIPIILOR DE BAZĂ

În acest paragraf se discută următoarele probleme:
Dovezile chimice ale existenței atomilor
Interpretarea datelor asupra volumelor de gaze care se combină
Ce este o moleculă?
Determinarea masei molare
Molul
Numărul lui Avogadro (determinarea sa)
Scara maselor molare
Denumirea elementelor chimice

În Capitolul 1, modelul de particule al unui gaz a fost dat ca o explicație intuitivă, ușor acceptabilă, a faptelor experimentale cunoscute de elev. Ca să fim foarte cinstiți, de fapt am profitat de bunăvoința elevului de a accepta teoria atomică pe baza contactelor anterioare cu această idee — prin lecțiile despre știință și prin diverse sisteme de comunicare (chiar și prin articolele umoristice). Modelul de particule este apoi dezvoltat în Capitolul 2 pe baza datelor experimentale furnizate de volumele de gaze care se combină. Experiențele sînt descrise în Manual.

Această introducere în descrierea atomică a materiei nu ține seama de dezvoltarea cronologică a problemei și diferă de tratările tradiționale în care greutățile substanțelor care se combină joacă rolul principal. Un om de știință matur crede în utilitatea ipotezei atomice pentru că el însuși a avut nenumărate rezultate bune într-un domeniu foarte larg și variat de aplicații bazate pe această ipoteză. Din punctul de vedere al omului de știință ar fi incorect de a considera vreuna din aceste aplicații ca fiind *motivul*, sau cel mai important motiv, care să explice încrederea pe care o are în această teorie. Într-o discuție modernă privind fundamentarea experimentală a teoriei atomice, spectrometria de masă, spectroscopia în infraroșu și o mulțime de alte tipuri de date sînt la fel de importante ca și greutățile substanțelor care se combină. Enumerarea tuturor acestor date sau chiar numai a unora dintre ele la începutul lecțiilor, fără a le corela cu experiențele, nu ar ajuta tematica experimentală a cursului.

Din aceste motive, scopul pe care ni l-am propus în Capitolul 2 nu este de a prezenta *dovada* pentru atomi; *dovada* aceasta este prea diversă, cu prea multe aspecte, prea ezoterică. Trebuie să începem mai curînd cu o părticică din dovadă și să lăsăm modelul de particule să se îmbogățească, să devină mai precis, pe măsură ce se învață fapte noi. Doar după ce elevul a căpătat o bază substanțială de cunoștințe vom putea prezenta ceva care să semene cu o descriere completă.

Dovada chimică a existenței atomilor

Raționamentul prin care dovada chimică conduce la ipoteza atomică este simplu, logic și direct.

1. *Există compuși și elemente.* Operațional un element este o substanță care *nu poate* fi descompusă în două sau mai multe substanțe diferite iar un compus este o substanță care *poate* fi descompusă în două sau mai multe substanțe diferite.

Scanned with OKEN Scanner

2. *Compușii au compoziții definite* (în funcție de masele relative ale elementelor pe care le conțin).

3. Cînd aceleași două elemente se găsesc în doi compuși diferiți, masele relative ale acestor elemente sînt corelate printr-un raport de numere simple întregi *(legea proporțiilor multiple)*.

4. Gazele reacționează în proporții simple de volume, iar volumul oricărui produs de reacție gazos se află într-un raport de numere întregi față de oricare dintre reactanții gazoși *(legea volumelor de gaze care se combină)*.

Prima dovadă, existența elementelor și a compușilor, este compatibilă cu ipoteza atomică, dar nu o determină. Acest lucru este demonstrat de faptul că diferențierea între elemente și compuși a fost făcută cu secole înainte ca Dalton să propună teoria atomică.

A doua dovadă dă naștere unor reale întrebări despre structura materiei. De ce compușii sînt atît de individualizați în ceea ce privește compoziția lor? Această întrebare ne face să considerăm modelele structurii materiei — modele care ar putea „explica" compoziția definită a compușilor. Din nou, dovada este în acord (în mod intuitiv satisfăcător) cu teoria atomică, dar nu o sugerează prin ea însăși.

A treia dovadă sugerează *efectiv* teoria atomică. Raporturile de numere întregi și simple sugerează „unități" sau „porțiuni". O cantitate dată de oxigen poate reacționa cu o anumită porțiune de hidrogen sau cu două, dar nu cu 1,8732 porțiuni. Aceste relații de numere întregi și simple intervin în toată chimia. Astfel, compoziția lui NH_3 este legată simplu de compozițiile lui NO și H_2O_2. De exemplu:

0,0625 g hidrogen reacționează cu 1,000 g oxigen (H_2O_2)

0,8750 g azot reacționează cu 1,000 g oxigen (NO)

$3 \times 0{,}0625$ g hidrogen reacționează cu 0,8750 g azot (NH_3).

O asemenea dovadă conduce firește la un model implicînd „porțiuni", „particule" sau, în fine, atomi.

Cea de a patra dovadă implică de asemenea, însă într-un fel foarte diferit, relații de numere întregi și simple, prin aceea că volumele sînt corelate simplu. Două volume de hidrogen reacționează cu un volum de oxigen și formează două volume de vapori de apă (toate la aceeași temperatură și presiune). Din nou, aceste rapoarte de numere întregi și simple conduc la modele constituite într-o formă oarecare din „unități" sau „porțiuni" și indică drumul spre teoria atomică.

Această ultimă dovadă este de departe cea mai simplă. Ea implică rapoarturi de numere întregi care duc la un model de particule fără a implica anterior noțiunile despre elemente și compuși. Mai mult, lipsesc complet manipulările aritmetice inerente la discutarea maselor care se combină. Aceste manipulări reprezintă un obstacol real pentru elevul care nu are prea multă încredere în matematică. De aceea, am ajuns la concluzia că modul de comportare a gazelor oferă baza cea mai ușor asimilabilă pentru teoria atomică. Propunînd teoria în acest mod am realizat o introducere simplă, intuitivă, pentru stabilirea coeficienților ecuațiilor chimice, a relațiilor între mase, a diferențierii dintre elemente și compuși etc. Apoi, în capitolele următoare, după ce elevul a acumulat o bază experimentală serioasă, revenim și facem o recapitulare a dovezilor pentru teoria atomică, începînd cu dovezile chimice cu care ne-am familiarizat. Chiar și atunci, cam pe la jumătatea cursului, modul de lucru al unui spectrometru de masă este oarecum încă misterios, dar cel puțin această mașină complicată va fi menționată abia după un semestru întreg de lucru în laborator. În plus, această recapitulare a dovezilor

Scanned with OKEN Scanner

pentru atomi poate fi prezentată astfel încît elevul să vadă cum o teorie științifică poate căpăta confirmarea generală. Concordanța între mai multe tipuri de date ne face să căpătăm încredere într-o teorie. Orice comportare singulară trebuie să fie interpretată în cadrul unui complex de premise. Încrederea pe care o putem acorda interpretării date este confirmată de logica sa atunci cînd aceasta devine concordantă cu alte tipuri de dovezi.

Interpretarea datelor despre volumele de gaze care se combină

Unul dintre cele mai importante scopuri pe care și le propune un curs introductiv în chimie este de a încuraja pe elev să gîndească critic. De aceea, discuția despre volumele de gaze care se combină o vom face după o logică strînsă.

De exemplu, exercițiul 2-3 consideră raporturile volumelor în reacția dintre hidrogen și clor din care rezultă acid clorhidric. Concluzia exercițiului este că dacă moleculele cu clor conțin un număr par de atomi, atunci și moleculele de hidrogen trebuie să conțină un număr par de atomi.

La început, tratarea din Capitolul 2 se concentrează asupra tipurilor de concluzii care se deduc direct din datele despre volumele de gaze care se combină. Raporturile de numere întregi sugerează existența moleculelor formate din atomi și ajută să se stabilească dacă o moleculă dată conține un număr par sau impar de atomi. În continuare, după ce am făcut diferențierea dintre elemente și compuși, va trebui să răspundem la întrebarea: Cum stabilim că hidrogenul este un element sau un compus? Răspunsul este că toate încercările de a arăta că hidrogenul gazos este un compus au eșuat (adică toate încercările de a descompune „compusul" în două substanțe diferite eșuează). De aceea este nevoie de o acumulare amplă de dovezi experimentale (inclusiv volumele de gaze care se combină) pentru a stabili că hidrogenul este un element. Este nevoie doar de *o singură* experiență (și de legea lui Avogadro) pentru a stabili că fiecare moleculă de hidrogen (indiferent de cîți atomi conține) are un număr par de atomi *dacă* fiecare moleculă de clor conține un număr par (indiferent de cîți atomi conține molecula de clor).

Ce este o moleculă?

O moleculă este un ansamblu de atomi, menținuți laolaltă prin forțe de atracție, suficient de mari, astfel încît ei să poată fi tratați ca un întreg, în condițiile de studiu. Asta înseamnă că particula unitară găsită în clorura de sodiu gazoasă este o moleculă de NaCl, la fel cum acidul clorhidric gazos este format din molecule de HCl. În principiu, radicalii liberi, ionii gazoși, cum ar fi H_2^+, și complecșii ionici în apă, ca $Ni(H_2O)_6^{2+}$ pot fi numiți molecule în aceeași măsură ca și benzenul. Vedem deci că s-a dat o definiție extrem de cuprinzătoare a unei molecule. Acest lucru s-a făcut în mod deliberat din următoarele două motive:

1. Există doar o singură cauză care face ca atomii să fie legați între ei — forțele de atracție speciale care rezultă din faptul că electronii sînt simultan atrași de cele două nuclee. (Capitolul 10 va dezvolta această problemă).
2. Speciile tradiționale „stabile" și anume moleculele, ionii, radicalii liberi și complecșii, sînt stabile numai datorită condițiilor fizice particulare existente pe planeta noastră.

Scanned with OKEN Scanner

Folosind această definiție mai cuprinzătoare avem în vedere să menținem atenția elevului îndreptată asupra singurei cauze a legăturii chimice și să-i reamintim că în condiții foarte diferite de cele ale lumii noastre vor exista cu precădere molecule diferite.

Nu ne propunem să eliminăm termenii ion, radical liber etc., utilizați pentru a caracteriza anumite tipuri de molecule, dar trebuie să accentuați asemănările. Moleculele monoatomice nu încurcă cu nimic. Ele vor servi ca un caz limită al unui grup de atomi.

Determinarea masei molare

Acest subiect poate să apară în urma întrebărilor puse de elevi. Nu avem intenția să-l prezentăm clasei atît de devreme. Masa molară a unui gaz este determinată de obicei ca aplicație a legii lui Avogadro. Elevul va face o asemenea determinare în Exp. 5. Veți indica pe scurt procedeul logic în modul următor: vom presupune că volume egale de gaze (în aceleași condiții) conțin numere egale de molecule. Cîntărind volume fixe din două gaze, vom afla masele lor relative, iar de aici vom putea calcula masa molară a unui gaz, *dacă* se cunoaște masa molară a celuilalt gaz.

Masa molară a lichidelor și solidelor solubile se află de obicei din proprietăți coligative. Temperaturile de congelare și de fierbere ale unei soluții diferă de cele găsite pentru solventul pur. Scăderea temperaturii de congelare sau creșterea temperaturii de fierbere este proporțională cu concentrația de particule dizolvate.

Compușii cu mase moleculare foarte mari (polimerii și o serie de substanțe biologice, ca proteinele) necesită utilizarea altor metode. Dintre acestea, cele mai obișnuite sînt presiunea osmotică, dispersia luminii, viscozitatea și vitezele de sedimentare în ultracentrifugă.

Molul

Molul este o noțiune extrem de importantă datorită simplificării pe care o introduce în înțelegerea ecuației chimice și a înțelesului ei. Ca rezultat, toate operațiile bazate pe o ecuație devin foarte ușoare. Stabilirea coeficienților ecuațiilor este direct legată de molecule (și de modelele folosite pentru a le ilustra). Toate problemele stoechiometrice au o metodă *unică* de rezolvare. Căldura molară de reacție și alte proprietăți molare vor fi astfel ușor înțelese.

În ciuda importanței molului sau a numărului lui Avogadro de particule, este curios faptul că pentru chimia care se predă în primul semestru nu este nevoie să se știe valoarea numărului lui Avogadro. Chimistul nu are nevoie să-l știe pe N pentru a rezolva problemele convenționale (cum sînt relațiile de masă sau concentrație). El are nevoie să știe doar că există un asemenea număr.

Sînt multe probleme în chimia modernă pentru care chimistul nu are nevoie să-l cunoască pe N. Unele exemple sînt determinarea dimensiunilor atomice, a structurilor moleculare, a împachetării cristalelor și a nivelelor de energie atomice. Metodele descrise în continuare pentru determinarea lui N au fost concepute și efectuate de fizicieni.

Scanned with OKEN Scanner

Numărul lui Avogadro

Fizicianul francez Perrin a efectuat la începutul secolului o serie de măsurări ale mișcării browniene a unor particule mici dintr-o rășină naturală. Energia potențială a unei particule de masă m într-un cîmp gravitațional cu constanta de accelerație g este dată de relația $E = mgh$, în care h este înălțimea la care se găsește particula față de o poziție de referință, măsurată în direcția gradientului cîmpului. Acestea se pot combina dînd

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{-mgN\Delta h}{RT} \qquad (1)$$

în care Δn este variația numărului de particule în unitatea de volum la două înălțimi care diferă cu Δh. Celelalte notații au semnificațiile cunoscute.

Perrin a preparat particule uniforme de rășină cu masă m, suspendate într-un lichid, și a observat distribuția lor în funcție de înălțime. Astfel, singurul factor din ecuația (1) care nu putea fi evaluat direct era N și Perrin a găsit acest număr egal cu $6{,}8 \times 10^{23}$ molecule/mol. Această cifră care este cu 13% mai mare decît valoarea cea mai exactă, general acceptată, reprezintă prima valoare precis determinată a lui N. Printre altele, să reținem că Perrin a fost primul care a utilizat expresia numărul (sau constanta) lui Avogadro.

O evaluare independentă a lui N, propusă de E. Rutherford, s-a bazat pe cantitatea de heliu formată prin dezintegrare alfa a unor nuclizi radioactivi. O cantitate cunoscută de radon gazos (format din radiu) a fost introdusă într-un container cu pereți subțiri, iar heliul (format prin dezintegrarea radioactivă a radonului) difuza prin pereții containerului într-un al doilea recipient care fusese vidat la un vid avansat. Măsurînd volumele de heliu gazos format în cursul unui interval cunoscut de timp, s-a putut calcula fracțiunea de volum molar de gaz pe care o reprezintă. Din constanta de dezintegrare cunoscută a radonului a fost posibil să se calculeze numărul de atomi de heliu care s-au format. Din aceste date se poate calcula numărul lui Avogadro prin relația:

$$N = \frac{2{,}24 \times 10^4}{V_{He}} n(1 - e^{-(0{,}693t/t_{1/2})}) \qquad (2)$$

în care V_{He} este volumul de heliu colectat (corectat pentru condițiile standard) din dezintegrarea a n atomi de radon, după timpul t. Simbolul $t_{1/2}$ din această relație este timpul de înjumătățire al $^{222}_{86}Rn$, exprimat în aceeași unitate de timp ca și t. Valoarea lui N calculată de Rutherford și colaboratorii, în special B. Boltwood și H. Geiger, a fost de $6{,}16 \times 10^{23}$ atomi/mol.

Prima valoare foarte precisă a lui N s-a obținut pe baza determinării lui Millikan a mărimii sarcinii electronului, e. Experiențele lui Millikan se bazează pe concluziile lui Stokes și Perrin (dezvoltate de Einstein) și măsoară vitezele de sedimentare a particulelor într-un cîmp gravitațional. Experiențele mai vechi impuneau însă cunoașterea cu precizie a viscozității aerului și a dinamicii curgerii gazelor, cît și o alegere îngrijită a particulelor de dimensiuni uniforme. Millikan a eliminat aceste probleme, echilibrînd forța gravitațională îndreptată în jos cu o forță electrostatică de sens contrar. Observațiile sale pot fi astfel limitate la particule staționare într-un cîmp electric.

Rezultatul experiențelor lui Millikan a fost o valoare precisă a sarcinii electronului, e, care a putut fi apoi utilizată la evaluarea numărului lui Avo-

Scanned with OKEN Scanner

gadro printr-o relaţie bazată pe legea lui Faraday a electrolizei. Faraday sugerase că ar fi posibil să se definească un mol de electroni ca o cantitate definită de electricitate. Această cantitate se numeşte un faraday, F, şi este reprezentată în literatura chimică prin relaţia:

$$F = Ne \tag{3}$$

Valoarea lui F poate fi uşor determinată prin experienţe electrochimice şi, deoarece asemenea experienţe implică doar o serie de cîntăriri care pot fi efectuate cu mare precizie, evaluarea numerică a faraday-ului este bine cunoscută. Această valoare este $9{,}6519 \times 10^4$ coulomb/mol de electroni. Folosind valoarea lui Millikan pentru e se poate calcula valoarea corectă a lui N din ecuaţia (3):

$$N = \frac{F}{e} = \frac{9{,}6519 \times 10^4 \text{ coulomb/mol}}{1{,}60203 \times 10^{-19} \text{ coulomb/electron}}$$

$$N = 6{,}023 \times 10^{23} \text{ electroni/mol} \tag{4}$$

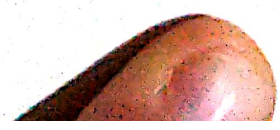
Putem completa lista unora dintre metodele reprezentative care au fost folosite pentru a evalua pe N menţionînd un calcul bazat pe determinarea cu raze X a parametrilor cristalelor. Folosind procedeul de reflexie cu raze X este posibil să se calculeze distanţa d dintre straturile adiacente ale unui solid cristalin regulat. Să ilustrăm această metodă referindu-ne la clorura de sodiu care cristalizează într-o reţea cubică. Un cub sau o celulă elementară de NaCl, construit din patru atomi de clor şi patru atomi de sodiu care ocupă cele opt colţuri, va conţine de fapt o jumătate de atom de sodiu şi o jumătate de atom de clor, deoarece doar o optime din fiecare atom se află în celula pe care am luat-o în considerare. Celula are latura $d = 2{,}814 \times 10^{-8}$ cm. Un mol de NaCl cîntăreşte 58,45 g şi ocupă 58,45 g/2,165 g/cm^3 = 27,00 cm^3. Volumul care conţine un Na şi un Cl este $2(d)^3 = 4{,}457 \times 10^{-23}$ cm^3. Deci, numărul de unităţi de NaCl dintr-un mol, N, este:

$$\frac{27{,}00 \text{ cm}^3/\text{mol}}{4{,}457 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{unitate NaCl}} = 6{,}058 \times 10^{23} \text{ unităţi NaCl/mol}$$

Diferenţa dintre această valoare şi „cea mai bună valoare" se datorează probabil dificultăţii de a obţine cristale care să nu aibă spaţii goale sau fisuri.

Scara maselor molare

Alegerea primei mase molare a fost arbitrară şi nu există un acord unanim asupra celei mai bune alegeri. Mult timp chimiştii au folosit scara bazată pe oxigenul „natural" ca fiind 16,0000. Cînd s-a găsit mai tîrziu că există trei izotopi (cu numerele de masă 16, 17 şi 18) şi că, aşadar, compoziţia izotopică a O_2 nu este obligatoriu constantă, s-a pus o nouă problemă. Fizicienii au definit atunci o scară bazată pe $^{16}O = 16{,}0000$. Pentru majoritatea scopurilor chimice scările sînt echivalente, dar ele nu sînt absolut egale (masa pe scara fizică/masa pe scara chimică = 1,00027). Mult mai tîrziu, în 1961, o comisie internaţională a căzut în fine de acord să folosească $^{12}C = 12{,}0000$ ca standard. Un asemenea standard prezintă avantaje deoarece ionii de carbon se pot măsura uşor cu spectrometrul de masă, iar carbonul formează mulţi ioni şi hidruri cu masă mare care pot fi folosiţi ca standarde pînă la



Scanned with OKEN Scanner

valori de masă ridicate. Oxigenul nu formează asemenea ioni cu masă mare. Utilizarea scării ^{12}C impune o modificare cu un factor 0,9999550 a maselor molare bazate pe scara O= 16,0000. Remarcați că discutarea acestor diverse scări ar fi mai bine plasată în capitolul 8 în care se introduc izotopii. Tabelul de la p. 453 este bazat pe $^{12}C = 12,0000$.

Denumirea elementelor chimice

Nomenclatura elementelor nu este o problemă căreia să-i acordați prea mult timp. Nu există reguli pentru nume, iar clasificările nu sînt de mare ajutor în studiul proprietăților chimice. O menționare ocazională, incidentală, a provenienței unei denumiri poate fi interesantă și poate ajuta la memorizare.

O serie de substanțe, recunoscute astăzi ca elemente, erau știute de om cu multe secole în urmă, unele chiar înainte de istoria scrisă. Printre acestea sînt elementele cupru, argint, aur, sulf, plumb, staniu, mercur și carbon. Denumirile aplicate acestor materiale au fost atît de strict fixate în limbajul curent, încît folosirea unei anumite alte denumiri „științifice" nu a mai fost posibilă.

Pentru elementele izolate mai de curînd, originea denumirilor lor se clasifică în mare în trei grupe: *neoclasice*, *geografice* și *omagiale*. Denumirile neoclasice, luate de obicei din latină sau greacă, sînt cele care caută să pună în evidență o proprietate chimică sau fizică a elementului. Rădăcinile heliului și ale hidrogenului sînt bine cunoscute. Siliciul este denumit după termenul latinesc *silex* care înseamnă cremene.

Grupul de denumiri geografice include elemente ca europiu, holmiu (terminația latinizată a Stockholmului), lutețiu (după denumirea latină a Parisului), berkeliu, californiu, americiu, franciu, scandiu (după Scandinavia), ytriu (după localitatea Ytterby din Suedia), reniu (după fluviul Rin din Germania) și stronțiu (după localitatea Strontian din Scoția).

Denumirile omagiale — foarte mult utilizate la cele mai recente elemente sintetice — includ einsteiniu, fermiu, mendeleeviu și lawrenciu, cît și gadoliniu și samariu.

O listă a etimologiei numelor se poate găsi în *The Restless Atom* (Atomul neliniștit) de A. Romer, Doubleday, New York (1960). În *Discovery of the Elements* (Descoperirea elementelor), o carte publicată în 1956 de *J. Chemical Education*, M.E. Weeks descrie fiecare element și prezintă chimiștii care au contribuit la izolarea lui. Cartea conține unele informații fundamentale utile și poate fi interesantă pentru unii dintre elevi.

Conform convenției actuale se acordă descoperitorilor sau grupului de descoperitori dreptul de a sugera numele noului element. Dacă revendicarea de descoperire este recunoscută de Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată, numele propus este de obicei adoptat pe plan internațional. Totuși, acceptarea oficială nu impune și utilizarea generală sau necontroversată a numelui elementului. De exemplu, numele oficial adoptat al elementului 74 este wolfram. Chimiștii englezi și americani, cît și alții, par în general să prefere numele de tungsten și aceasta este denumirea care apare mai frecvent în literatura tehnică de limbă engleză.

Scanned with OKEN Scanner

RĂSPUNSURI LA EXERCIȚII ȘI PROBLEME

Exercițiul 2-1

Dacă 32,0 g de acid clorhidric gazos (la 0°C și 1 at) ocupă 19,6 litri, atunci pentru a ocupa volumul mai mare de 22,4 litri va fi necesară o masă mai mare de acid clorhidric. Arătați că masa necesară este 36,5 g.

Răspuns

Deoarece 32,00 g ocupă 19,6 l

$$\frac{32{,}00\ \text{g}}{19{,}6\ \text{l}} \times 22{,}4\ \text{l} = 36{,}5\ \text{g}$$

Exercițiul 2-2

Un litru de neon gazos cîntărește 0,83g la 25°C și presiunea de 1 atmosferă. Care este masa unei molecule de neon raportată la masa unei molecule de oxigen (32,0)?

Răspuns

O moleculă de oxigen cîntărește mai mult decît neonul cu $\frac{1{,}31}{0{,}83}$.

Masa unei molecule de neon $= 32{,}0 \times \frac{0{,}83}{1{,}31} = 20{,}2.$

Exercițiul 2-3

Un volum de hidrogen gazos reacționează cu un volum de clor gazos și formează două volume de acid clorhidric gazos. Ce puteți spune despre numărul de atomi dintr-o moleculă de hidrogen? de clor? de acid clorhidric?

Răspuns

Hidrogenul și clorul trebuie să aibă un număr par de atomi în moleculele lor. Dacă ar fi avut un număr impar, atomii nu s-ar fi putut scinda astfel încît să formeze două molecule identice de acid clorhidric.

Nu se poate spune nimic despre numărul de atomi dintr-o moleculă de acid clorhidric decît faptul că trebuie să conțină cel puțin cîte un atom din fiecare tip.

Exercițiul 2-4

Ce diferențe ați putea menționa, din cîte știți din propria experiență, în privința apei, oxigenului și hidrogenului? De exemplu, vă puteți referi la
(a) temperaturile de fierbere și de topire,
(b) rolul lor în combustie,
(c) rolul lor în întreținerea vieții.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

(a) Apa fierbe la 100°C și îngheață la 0°C. Elevul probabil că nu va ști aceste proprietăți în cazul oxigenului și hidrogenului, dar trebuie să știe că aceste gaze fierb la temperaturi mult mai scăzute de 0°C.
(b) Oxigenul este necesar pentru ardere, pe cînd apa nu întreține arderea, deși de obicei este un rezultat al arderii.
(c) Oxigenul și apa sînt necesare vieții. Hidrogenul gazos nu este necesar.

Exercițiul 2-5

Dioxidul de carbon are formula CO_2. Reamintidu-vă că prefixele „di" (sau „bi") înseamnă doi, iar „tri" înseamnă trei, scrieți formula moleculară a următoarelor substanțe: disulfură de carbon, dioxid de sulf și trioxid de sulf. (Dacă nu știți simbolul unui element, folosiți tabelul de pe coperta interioară de la sfîrșitul cărții).

Răspuns

Disulfură de carbon: CS_2
Dioxid de sulf: SO_2
Trioxid de sulf: SO_3

Exercițiul 2-6

Deoarece un mol de oxigen cîntărește 32,0 g, cît va cîntări un milion de molecule de oxigen? De ce nu s-a definit molul ca un milion de molecule?

Răspuns

$$\left(\frac{32{,}0 \text{ g/mol oxigen}}{6{,}0 \times 10^{23} \text{ molecule/mol}}\right)(10^6 \text{ molecule}) = 5{,}3 \times 10^{-17} \text{ g}$$

Această masă este mult prea mică pentru a fi cîntărită. Un mol trebuie să cîntărească suficient de mult, ca eroarea de cîntărire să fie neglijabilă, pentru a fi utilizat practic.

Exercițiul 2-7

Arătați că masa unui mol de NO_2 este 46,0 g și că masa unui mol de SO_2 este 64,1 g.

Răspuns

Un mol de molecule de NO_2 conține un mol de atomi de azot și doi moli de atomi de oxigen. Va cîntări deci $14{,}0 + 2(16{,}00) = 46{,}0$ g.
Un mol de molecule de SO_2 conține un mol de atomi de sulf și 2 moli de atomi de oxigen. Va cîntări $31{,}1 + 2(16{,}00) = 64{,}1$ g.

Exercițiul 2-8

Care este masa molară a fiecăreia din următoarele substanțe: sulf (formula S_8), amoniac (formula NH_3) și azot (o moleculă biatomică)?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Un mol de S_8 cîntărește

$$8 \times (32,1) = 256,8 \sim 257 \text{ g}$$

Un mol de NH_3 cîntărește

$$14,01 + 3(1,008) = 14,01 + 3,024 = 17,03 \text{ g}$$

Un mol de N_2 cîntărește

$$2(14,01) = 28,02 \text{ g}$$

Exercițiul 2-9

Calculați masa a $6,0 \times 10^{23}$ molecule de monoxid de carbon, CO.

Răspuns

Într-un mol de CO se găsesc $6,0 \times 10^{23}$ molecule. Un mol de CO cîntărește

$12,0 + 16,0 = 28,0$ g.

Exercițiul 2-10

Cîți moli de atomi de fier se găsesc în 1,67 g de fier? Cîți atomi de fier se găsesc în 1,67 g de fier?

Răspuns

$$\frac{1,67 \text{ g fier}}{55,8 \text{ g/mol fier}} = 0,030 \text{ moli de fier}$$

(0,030 moli) ($6,0 \times 10^{23}$ atomi/mol) = $1,8 \times 10^{22}$ atomi în 1,67 g fier.

Exercițiul 2-11

Un compus conține 6,0 g carbon la fiecare 2,0 g hidrogen. Confirmați că formula empirică a acestui compus este CH_4

Răspuns

$$\frac{6,0 \text{ g carbon}}{12 \text{ g/mol atomi C}} = 0,50 \text{ moli carbon}$$

$$\frac{2,0 \text{ g hidrogen}}{1 \text{ g/mol atomi H}} = 2,0 \text{ moli hidrogen}$$

$$\frac{2,0 \text{ moli hidrogen}}{0,50 \text{ moli carbon}} = 4,0$$

Rezultă de patru ori mai mulți moli de atomi de hidrogen decît de atomi de carbon. Formula empirică este CH_4.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 1

Cum ați putea obține 2 litri de argon gazos dintr-un litru de argon gazos?

Răspuns

Reducînd presiunea la 1/2 atmosfere. Volumul se va dubla.

Problema 2

Mai jos se enumeră patru deosebiri între heliul gazos și azotul gazos.
(a) Aerul uscat conține 80% azot și doar 0,0005% heliu (în volume).
(b) Heliul este mult mai puțin dens decît azotul.
(c) Heliul are o solubilitate mult mai mică în apă decît azotul.
(d) Heliul este mult mai scump decît azotul.
Care dintre deosebiri explică faptul că un scafandru de mare adîncime va suferi probabil mult mai puțin de dureri dacă respiră un amestec de 80% heliu și 20% oxigen, decît dacă respiră aer? (Scafandrul suferă de dureri puternice, uneori fatale, provocate de formarea de bule de gaz în vene, ca urmare a întreruperii circulației normale a sîngelui (aeroembolie). Bulele se formează prin dizolvarea gazului în sînge la presiune ridicată).

Răspuns

(c) Pentru scufundările la mare adîncime se folosesc amestecuri de heliu-oxigen datorită solubilității mici a heliului în sînge (care este în majoritate constituit din apă) și care reduce probabilitatea formării de bule de gaz.

Problema 3

Cea mai importantă etapă în conversia azotului atmosferic în produși importanți, folosiți ca îngrășăminte sau explozibile, este combinarea unui volum de azot gazos cu trei volume de hidrogen gazos formînd două volume de amoniac. Numai pe baza acestor date și a legii lui Avogadro, stabiliți cîte molecule de hidrogen se combină cu o moleculă de azot? Cîte molecule de amoniac rezultă din fiecare moleculă de azot?

Răspuns

un volum de azot	se combină cu	trei volume de hidrogen	pentru a forma	două volume de amoniac

De aceea, conform legii lui Avogadro

o moleculă de azot	se combină cu	trei molecule de hidrogen	pentru a forma	două molecule de amoniac

Problema 4

Hexafluorura de uraniu gazoasă joacă un rol important la prepararea uraniului, ca sursă de „energie atomică". Un vas umplut cu acest gaz se cîntă-

Scanned with OKEN Scanner

reşte în anumite condiţii de temperatură şi presiune. S-a găsit că masa gazului este 3,52 g. Acelaşi vas este umplut cu oxigen gazos şi se recîntăreşte în aceleaşi condiţii. S-a găsit că masa oxigenului este 0,32 g.

(a) Care este raportul dintre masa unei molecule de hexafluorură de uraniu şi masa unei molecule de oxigen?

(b) Enunţaţi principiile pe care se bazează răspunsul.

Răspunsul

Dacă se ţine seama de legea lui Avogadro, volume egale conţin un număr egal de molecule.

$$\frac{\text{masa unei molecule de hexafluorură de uraniu}}{\text{masa unei molecule de oxigen}} = \frac{\text{masa hexafluorurei de uraniu gazoasă}}{\text{masa probei de oxigen gazos}} = \frac{3{,}52}{0{,}32} = 11$$

Problema 5

O substanţă albă formează prin încălzire în vid un gaz incolor şi un solid de culoare violetă. Substanţa este un element sau un compus? De ce?

Răspuns

Deoarece s-au format cel puţin două substanţe, după cum reiese din cei doi produşi de reacţie, substanţa iniţială trebuie să fie un compus.

Problema 6

Ce reprezintă următoarele simboluri: K, Ca, Co, CO, Pb, Hf, HF?

Răspuns

K reprezintă un atom sau un mol de atomi din elementul potasiu.
Ca reprezintă un atom sau un mol de atomi din elementul calciu.
Co reprezintă un atom sau un mol de atomi din elementul cobalt.
CO reprezintă o moleculă sau un mol de molecule dintr-un compus conţinînd în fiecare moleculă un atom de carbon şi un atom de oxigen.
Pb reprezintă un atom sau un mol de atomi din elementul plumb.
Hf reprezintă un atom sau un mol de atomi din elementul hafniu.
HF reprezintă o moleculă sau un mol de molecule conţinînd în fiecare moleculă cîte un atom de hidrogen şi unul de fluor.

Problema 7

Se dau denumirile şi formulele unor substanţe chimice uzuale. Ce elemente conţine fiecare compus?

(a) peroxid de hidrogen H_2O_2
(b) hematită Fe_2O_3
(c) filamentul becurilor electrice W

Scanned with OKEN Scanner

(d)	tetraetilplumb	$Pb(C_2H_5)_4$
(e)	praf de copt	$NaHCO_3$
(f)	octan	C_8H_{18}
(g)	gaz metan	CH_4

Răspuns

(a) hidrogen; oxigen
(b) fier, oxigen
(c) wolfram (tungsten)
(d) plumb, carbon, hidrogen
(e) sodiu, carbon, oxigen, hidrogen
(f) carbon, hidrogen
(g) carbon, hidrogen.

Problema 8

Denumiți fiecare fel de atom și numărul total de atomi reprezentați în formula fiecărei substanțe de mai jos.

	Denumire	Formulă
(a)	grafit (mină de creion)	C
(b)	diamant	C
(c)	clorură de sodiu (sare de bucătărie)	NaCl
(d)	hidroxid de sodiu (sodă caustică)	NaOH
(e)	hidroxid de calciu (var stins)	$Ca(OH)_2$
(f)	azotat de potasiu	KNO_3
(g)	azotat de magneziu	$Mg(NO_3)_2$
(h)	sulfat de sodiu	Na_2SO_4
(i)	sulfat de calciu	$CaSO_4$

Răspuns

Observați că problema își propune să familiarizeze elevii cu simbolurile elementelor.

Elemente	Numărul total de atomi
(a) carbon	1
(b) carbon	1
(c) sodiu, clor	2
(d) sodiu, oxigen, hidrogen	3
(e) calciu, oxigen, hidrogen	5
(f) potasiu, azot, oxigen	5
(g) magneziu, azot, oxigen	9
(h) sodiu, sulf, oxigen	7
(i) calciu, sulf, oxigen	6

Scanned with OKEN Scanner

Problema 9

Toate substanțele de mai jos se numesc „acizi". Ce element comun conțin aceste substanțe?

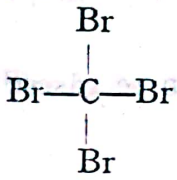
(a) acid azotic HNO_3
(b) acid clorhidric HCl
(c) acid acetic $HC_2H_3O_2$
(d) acid sulfuric H_2SO_4
(e) acid fosforic H_3PO_4

Răspuns

Toate substanțele conțin hidrogen.

Problema 10

Ce reprezintă formula moleculară CBr_4? Ce informații suplimentare se obțin din formula structurală?



Răspuns

Patru atomi de brom se combină cu un atom de carbon formînd o moleculă de tetrabromură de carbon.

Fiecare atom de brom este legat separat de atomul de carbon. Observați că acest tip de formulă structurală nu sugerează aranjamentele spațiale exacte.

Problema 11

Scrieți formulele următorilor compuși:
dioxid de siliciu
diclorură de sulf
trifluorură de azot
trifluorură de aluminiu
difluorodiazot

Răspuns

SiO_2, SCl_2, NF_3, AlF_3, N_2F_2.

Problema 12

Scrieți formulele următorilor compuși:
acid clorhidric
acid bromhidric

Scanned with OKEN Scanner

acid iodhidric
triclorură de bor
tetraclorură de carbon
triclorură de azot
monoxid de clor

Răspuns

HCl, HBr, HI, BCl_3, CCl_4, NCl_3, Cl_2O.

Problema 13

Cîte particule se găsesc într-un mol?

Răspuns

$6{,}0 \times 10^{23}$ particule

Problema 14

Cîți moli de atomi de oxigen se găsesc într-un mol de molecule de acid azotic? Dar de acid sulfuric?

Răspuns

Formula moleculară a acidului azotic este HNO_3. Deci un mol de molecule de acid azotic conține trei moli de atomi de oxigen. Un mol de acid sulfuric, cu formula moleculară H_2SO_4, conține patru moli de atomi de oxigen.

Problema 15

Darcă ar trebui să împărțim un mol de bani între toți oamenii din lume, cîți lei i-ar reveni fiecăruia din cele patru miliarde de locuitori?

Răspuns

Populația = 4 miliarde locuitori = 4×10^9 locuitori

$$\frac{6{,}0 \times 10^{23} \text{ bani}}{4 \times 10^9 \text{ locuitori}} = 1{,}5 \times 10^{14} \text{ bani/locuitor}$$

Adică 150.000 miliarde bani sau 1 500 miliarde lei pentru fiecare.

Problema 16

Cîți moli de oameni se află pe Pămînt?

Răspuns

$$\frac{4 \times 10^9 \text{ locuitori}}{6{,}0 \times 10^{23} \text{ locuitori/mol}} = 6{,}6 \times 10^{-15} \text{ moli de locuitori.}$$

Scanned with OKEN Scanner

Problema 17

Dacă ar exista un mol de oameni uniform distribuiți pe suprafața Pămîntului, inclusiv uscatul și oceanele, cîți cm^2 i-ar reveni fiecărui om? (Raza Pămîntului este 6 400 km).

Răspuns

Diametrul pămîntului este aproximativ 12 800 km.

Suprafața $= 4\pi r^2 = (4)(3,14)(6\ 400\ km)^2$

sau în cm $= (4)(3,14)(6\ 400 \times 100\ 000)^2$

Rotunjind pe π la 3 și simplificînd, rezultă:

Suprafața $= (12)(6,4 \times 10^3 \times 10^5)^2 = (12)(6,4 \times 10^8)^2 =$

$= 480 \times 10^{16}\ cm^2$

$$\frac{48 \times 10^{17}\ cm^2}{6 \times 10^{23}\ \text{oameni}} = 8 \times 10^{-6}\ cm^2/om$$

adică 8 milionimi de cm^2 per om.

Problema 18

Care este masa în grame a unui atom de argint?

Răspuns

Deoarece $6,0 \times 10^{23}$ atomi de argint cîntăresc 108 g, un atom va cîntări:

$$\frac{108\ g/mol}{6,0 \times 10^{23}\ \text{atomi/mol}} = 1,8 \times 10^{-22}\ g/atom.$$

Problema 19

Un litru de clor gazos este de 2,22 ori mai greu decît un litru de oxigen gazos, ambele măsurate la temperatura și presiunea camerei. Calculați masa molară a clorului. Ce raport este între această valoare și masa molară a clorului atomic, dată în tabelul de mase molare? Care este formula unei molecule de clor?

Răspuns

(a) După legea lui Avogadro, volume egale (la aceeași T și P) conțin numere egale de molecule. Deci raportul maselor unor volume egale este identic cu raportul maselor molare.

$$\frac{\text{masa molară a clorului}}{\text{masa molară a oxigenului}} = \frac{\text{masa a 1 litru de clor}}{\text{masa a 1 litru de oxigen}} = 2,22$$

masa molară a clorului $= (2,22)(32,00) = 71,1$ g/mol

(b) Masa molară a clorului atomic este 35,5 g/mol de atomi

$$\frac{71,1}{35,5} = 2,00 \frac{\text{moli de atomi}}{\text{mol de molecule}}$$

sau 2,00 atomi/moleculă. Formula unei molecule de clor este Cl_2.

Problema 20

Să presupunem că s-ar fi stabilit de către chimiști că numărul de particule dintr-un mol ar fi un miliard de miliarde (10^{18}). Care ar fi fost atunci masa molară a oxigenului molecular?

Răspuns

Masa unei molecule de oxigen este:

$$\frac{32,0}{6,0 \times 10^{23}} \text{ g}$$

Astfel, masa a 10^{18} molecule va fi

$$\frac{32,0}{6,0 \times 10^{23}} \times 10^{18} = 5,3 \times 10^{-5} \text{ g}$$

Problema 21

Într-o anumită experiență reacționează $1\frac{1}{2}$ moli de hidrogen gazos (H_2). Cîte grame de hidrogen au reacționat?

Răspuns

$$\text{moli} \times \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \text{g}$$

$$1,5 \times 2,0 = 3,0 \text{ g } H_2$$

Problema 22

Calculați masele molare ale fiecăreia din următoarele substanțe: SiF_4, HF, Cl_2, Xe, NO_2.

Răspuns

SiF_4	28,1 + 4(19,0)	= 104,1 g/mol
HF	1,0 + 19,0	= 20,0 g/mol
Cl_2	2(35,5)	= 71,0 g/mol
Xe	131,3	= 131,3 g/mol
NO_2	14,0 + 2(16,0)	= 46,0 g/mol

Scanned with OKEN Scanner

Problema 23

Scrieţi formulele următorilor compuşi şi masa unui mol din fiecare compus:

sulfură de carbon
hexafluorură de sulf
triclorură de azot
tetroxid de osmiu

Răspuns

CS_2	76,2 g
SF_6	146,1 g
NCl_3	120,5 g
OsO_4	254,2 g

Problema 24

Se dau următoarele date:

Element	Masa molară a atomilor
A	12,01
B	35,5

A şi *B* se combină formînd o nouă substanţă *X*. Dacă patru moli de *B* se combină cu un mol de *A*, formînd un mol de *X*, atunci masa unui mol de *X* este:

(a) 47,5 grame
(b) 74,0 grame
(c) 83,0 grame
(d) 154,0 grame
(e) 166,0 grame

Răspuns

(d) $12{,}01 + 4(35{,}5) = 154{,}0$ g.

Problema 25

Un vas cu CCl_4 gazos s-a cîntărit la o temperatură şi presiune date. Vasul s-a golit şi s-a umplut cu oxigen la aceeaşi presiune şi temperatură. Masa vaporilor de CCl_4 va fi aproximativ:

(a) egală cu cea a oxigenului.
(b) o cincime din greutatea oxigenului,
(c) de cinci ori mai grea ca oxigenul,
(d) de două ori mai grea ca oxigenul,
(e) jumătate din greutatea oxigenului?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Masa molară a CCl_4 este 154,0 g/mol. Vaporii de CCl_4 vor cîntări 154,0/32,00 = 4,814 sau aproximativ de cinci ori masa oxigenului. Răspunsul corect este punctul (c).

Problema 26

În experiența 5 ați calculat raportul dintre masa de dioxid de carbon și masa aceluiași volum de oxigen. Oxigenului molecular i s-a atribuit o masă molară de 32,0 g. Calculați masa molară a dioxidului de carbon din masa molară a oxigenului și din raportul pe care l-ați măsurat. Evaluați eroarea rezultatului. Comparați valoarea pe care ați obținut-o cu masa molară a CO_2, calculată la p. 34.

Răspuns

Să presupunem că un anumit raport al maselor, obținut în experiența 5, din volume egale de dioxid de carbon și oxigen a fost

$$\frac{\text{g dioxid de carbon gazos}}{\text{g oxigen gazos}} = 1{,}37$$

O masă molară conține $6{,}0 \times 10^{23}$ molecule, care conform legii lui Avogadro ocupă un volum dat (la T și P date). Prin urmare, raportul maselor molare va fi echivalent cu raportul maselor unor volume egale de gaze:

$$\frac{\text{masa molară a dioxidului de carbon}}{\text{masa molară a oxigenului}} = 1{,}37$$

masa molară a dioxidului de carbon gazos = $1{,}37 \times 32{,}0 = 43{,}8$ g/mol. Eroarea de cîntărire va fi aproximativ 5 sau 6%. Deoarece această cifră se înmulțește cu 32,00, un număr definit, eroarea relativă va fi aceeași și în răspunsul elevului. Valori acceptabile vor fi 44 ± 3 g sau $43{,}8 \text{ g} \pm 6\%$.

Problema 27

Un balon de sticlă cîntărește 108,11 g, după ce a fost eliminat tot gazul din interior. Cînd se umple cu oxigen gazos la presiunea atmosferică și temperatura camerei, balonul cîntărește 109,56 g. Cînd se umple, la aceeași presiune și temperatură, cu o probă de gaz preluată din craterul unui vulcan, balonul cîntărește 111,01 g. Care dintre următoarele formule moleculare pentru gazul vulcanic explică datele experimentale?

CO_2	SO_3
OCS	S_8
Si_2H_6	Un amestec gazos, jumătate CO_2 și jumătate Kr
SO_2	NF_3

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Cele două probe de gaze cîntărite conţin acelaşi număr de molecule (după legea lui Avogadro). Aşadar, raportul maselor de gaz este egal cu raportul maselor molare.

Masa probei de oxigen = 109,56 — 108,11 = 1,45 g

Masa probei de gaz vulcanic = 111,01 — 108,11 = 2,90 g

$$\text{Masa molară a gazului vulcanic} = \frac{2{,}90}{1{,}45} \times 32{,}00 = 64{,}00 \text{ g/mol}$$

(Observaţi că nu este necesar să se facă vreo corecţie pentru aer, deoarece efectul este acelaşi la fiecare cîntărire şi se anulează prin scădere). Masele molare ale diverşilor compuşi posibili sînt următoarele:

CO_2	44,0	SO_3	80,1
OCS	60,1	S_8	256,0
Si_2H_6	62,2	$CO_2 + Kr$	$\frac{44{,}0 + 83{,}8}{2} = 63{,}9$
SO_2	64,1	NF_3	71,0

Astfel, datele pot fi explicate fie de SO_2, fie de amestecul CO_2—Kr. Deşi nu s-a cerut, observaţi că eroarea experimentală la cîntărire introduce o eroare de aproximativ 2% la determinarea maselor molare. Aşadar, masa molară de 62,2 g/mol a Si_2H_6 se află în afara intervalului definit de eroare.

Problema 28

Un chimist cîntăreşte 10,0 g de apă, 10,0 g de amoniac şi 10,0 g de acid clorhidric. Cîţi moli are din fiecare substanţă?

Răspuns

Formulele moleculare sînt H_2O, NH_3 şi HCl.

Substanţa	Masa molară
H_2O	16,00 + 2(1,008) = 18,02 g/mol
NH_3	14,01 + 3(1,008) = 17,03 g/mol
HCl	35,5 + 1,008 = 36,5 g/mol

$$\frac{\text{masă}}{\text{masă molară}} = \text{moli}$$

H_2O $\quad \frac{10{,}0}{18{,}02} = 0{,}555$ moli

NH_3 $\quad \frac{10{,}0}{17{,}03} = 0{,}587$ moli

HCl $\quad \frac{10{,}0}{36{,}5} = 0{,}274$ moli

Scanned with OKEN Scanner

Problema 29

Cîți moli de atomi se găsesc în 9,0 g aluminiu? Dar în 0,83 g fier?

Răspuns

(a) 27 g aluminiu conțin un mol de atomi de aluminiu.

$$9{,}0 \text{ g} = \frac{9{,}0 \text{ g}}{27 \text{ g/mol}} = \frac{1}{3} \text{ moli}$$

(b) 56 g fier conțin un mol de atomi de fier.

$$0{,}83 \text{ g} = \frac{0{,}83 \text{ g}}{56 \text{ g/mol}} = 1{,}5 \times 10^{-2} \text{ moli}$$

Problema 30

Cîți moli se găsesc în 49 g H_2SO_4?

Răspuns

Masa molară a H_2SO_4 este

$$32{,}1 + 4(16{,}00) + 2(1{,}008) = 98{,}1 \text{ g/mol}$$

$$\frac{\text{masă}}{\text{masă molară}} = \frac{\text{g}}{\text{g/mol}} = \text{moli}$$

$$\frac{49}{98{,}1} = 0{,}50 \text{ moli}$$

Problema 31

Cea mai sensibilă balanță poate detecta o variație de circa 10^{-8} grame. Cîți atomi de aur s-ar găsi într-o probă cu această masă?

Răspuns

1 mol de aur = $6{,}0 \times 10^{23}$ atomi de aur = 197 g

$$\text{g} \times \frac{\text{mol}}{\text{g}} \times \frac{\text{atomi}}{\text{mol}} = \text{atomi}$$

$$10^{-8} \times \frac{1}{197} \times 6{,}0 \times 10^{23} = 3 \times 10^{13} \text{ atomi de aur în } 10^{-8} \text{ g.}$$

Problema 32

O piatră avînd dimensiunea aproximativă a unei mingi de base-ball cîntărește circa un kilogram. Cîți moli de asemenea pietre ar fi necesari pentru a egala masa totală a Pămîntului care este aproximativ 6×10^{27} g?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

6×10^{27} g $= 6 \times 10^{24}$ kg

$$\text{moli de pietre} = \frac{6 \times 10^{24} \text{ kg}}{6 \times 10^{23} \text{ kg/mol}} = 10 \text{ moli de pietre}$$

Problema 33

Cîți atomi se găsesc într-o monedă de cupru cu masa de 2 g?

Răspuns

$$\left(\frac{2 \text{ g Cu/monedă}}{63{,}5 \text{ g/mol Cu}}\right) 6{,}0 \times 10^{23} \text{ atomi/mol} = 0{,}19 \times 10^{23} \text{ sau aproximativ}$$

2×10^{22} atomi/monedă

Problema 34

Cîte grame de zahăr ($C_{12}H_{22}O_{11}$) sînt necesare pentru a oferi cîte o moleculă fiecăruia din cei 3×10^9 oameni pe de Pămînt?

Răspuns

Masa molară a $C_{12}H_{22}O_{11} = (12 \times 12) + (22 \times 1) + (11 \times 16) =$

$= 144 + 22 + 176 = 342$ g

$$\left(\frac{4 \times 10^9 \text{ oameni} \times 1 \text{ moleculă/om}}{6 \times 10^{23} \text{ molecule/mol}}\right) (342 \text{ g/mol}) = 228 \times 10^{-14} \text{ sau aprox.}$$

2×10^{-12} g necesare.

Problema 35

Acetilena gazoasă se folosește la sudură. Acetilena conține 30 g carbon la 2,5 g hidrogen. Care este formula empirică a acetilenei?

Răspuns

$$\frac{30 \text{ g C}}{12 \text{ g/mol C}} = 2{,}5 \text{ moli C}$$

$$\frac{2{,}5 \text{ g H}}{1 \text{ g/mol H}} = 2{,}5 \text{ moli H}$$

formula empirică CH

Scanned with OKEN Scanner

Problema 36

Există doi oxizi uzuali ai sulfului. Unul conține 32 g sulf la 32 g oxigen. Celălalt oxid conține 32 g sulf la 48 g oxigen. Care sînt formulele empirice ale acestor oxizi?

Răspuns

$$\frac{32 \text{ g S}}{32 \text{ g/mol S}} = 1{,}0 \text{ mol S}$$

$$\frac{32 \text{ g O}}{16 \text{ g/mol O}} = 2{,}0 \text{ moli O}$$

formula empirică SO_2

$$\frac{48 \text{ g O}}{16 \text{ g/mol O}} = 3{,}0 \text{ moli O}$$

formula empirică SO_3

Problemă 37

O varietate de fosfor, numită fosfor roșu, se folosește la gămăliile de chibrit. El arde formînd un oxid; 0,142 g oxid conțin 0,062 g fosfor. Care este formula empirică a acestui oxid?

Răspuns

masa O = 0,142 — 0,062 = 0,080 g

$$\frac{0{,}062 \text{ g P}}{31 \text{ g/mol P}} = 0{,}002 \text{ moli P}$$

$$\frac{0{,}080 \text{ g O}}{16 \text{ g/mol O}} = 0{,}005 \text{ moli O}$$

formula empirică P_2O_5

Problema 38

Există doi compuși cunoscuți conținînd wolfram și carbon. Unul dintre ei este aliajul foarte dur, carbura de wolfram, folosit la sculele de așchiere. Analiza celor doi compuși indică pentru unul 1,82 g wolfram la 0,12 g carbon, iar pentru celălalt compus 3,70 g wolfram la 0,12 g carbon. Care sînt formulele empirice ale acestor compuși?

Răspuns

$$\frac{1{,}82 \text{ g W}}{184 \text{ g/mol W}} = 0{,}010 \text{ moli W}$$

$$\frac{0{,}12 \text{ g C}}{12 \text{ g/mol C}} = 0{,}010 \text{ moli C}$$

Scanned with OKEN Scanner

formula empirică WC

$$\frac{3{,}70 \text{ g W}}{184 \text{ g/mol W}} = 0{,}020 \text{ moli W}$$

formula empirică W_2C

Problema 39

Se consideră volume egale de oxigen gazos și de gaz *A* la aceeași temperatură și presiune.

Masa oxigenului = 0,64 g
Masa gazului *A* = 3,42 g

(a) Calculați masa molară a gazului *A*.
(b) Dîndu-se formula empirică a gazului *A*, CF_2Cl, care este formula moleculară a acestei substanțe gazoase?

Răspuns

$$\left(\frac{3{,}42 \text{ g } A}{0{,}64 \text{ g } O_2}\right)\left(\frac{32 \text{ g } O_2}{\text{mol } O_2}\right) = 171 \text{ g/mol } A$$

masa molară a formulei empirice = 12 + 2(19) + 35,5 = 85,5

valoarea masei formulei empirice reprezintă $\frac{85{,}5}{171} = 0{,}5$ din masa moleculară

formula moleculară = $2(CF_2Cl) = C_2F_4Cl_2$

Problema 40

Într-o experiență s-a comparat gazul *A*, conținînd azot și oxigen, cu gazul *B*. S-au comparat volume egale de gaz *A* și de gaz *B* la aceeași temperatură și presiune.

Masa gazului *A* 0,56 g
Masa gazului *B* 0,30 g
Masa molară a gazului *B* 16,0 g

(a) Care din următorii oxizi ai azotului este gazul *A*?
N_2O, NO, NO_2, N_2O_3, N_2O_5
(b) Gazul *B* este un compus conținînd numai carbon și hidrogen. Care este formula moleculară a gazului *B*?

Răspuns

(a) $\left(\frac{0{,}56}{0{,}30}\right)(16{,}0) = 29{,}8$ sau aprox. 30 g/mol *A*

masele molare sînt:

N_2O	44
NO	30 = gazul *A*
NO_2	46
N_2O_3	76
N_2O_5	108

Scanned with OKEN Scanner

(b) masa molară a lui $B = 16$ g

un mol de atomi de carbon = 12 g

restul de 4 g reprezintă hidrogen

$$\frac{4\text{ g}}{1\text{ g/mol H}} = 4 \text{ moli H}$$

formula moleculară este CH_4

Problema 41

În problema 40(a) s-au dat formulele a cinci oxizi diferiți ai azotului. Calculați la fiecare dintre ei raportul dintre masele oxigenului și azotului, $\frac{\text{g oxigen}}{\text{g azot}}$. Demonstrați că aceste raporturi se află la rîndul lor într-un raport de numere întregi și mici. Ce ne spune acest rezultat despre masa oxigenului raportată la o masă fixă de azot în acești compuși? Această regularitate se mai numește Legea proporțiilor multiple.

Răspuns

gaz	g oxigen/g azot	valoarea raportată la 0,572
N_2O	0,572	1
NO	1,142	2
NO_2	2,290	4
N_2O_3	1,718	3
N_2O_5	2,868	5

Ultima coloană de cifre ne arată că la compușii constituiți din oxigen și azot raportul dintre cele două elemente este 0,5726 g O/g N sau această valoare înmulțită cu un număr întreg și mic.

Problema 42

În afară de apă, hidrogenul și oxigenul mai formează un compus numit peroxid de hidrogen, H_2O_2. Calculați raportul gramelor de oxigen și hidrogen dintr-un mol din acești doi compuși. Comparați masele relative ale oxigenului în acești doi compuși. Comparația ilustrează legea proporțiilor multiple?

Răspuns

Un mol de H_2O_2 are 32 g O și 2 g H

	g O/g H	valoarea raportată la 8
H_2O	8	1
H_2O_2	16	2

Da, acești compuși ilustrează legea proporțiilor multiple.

Scanned with OKEN Scanner

PROBLEME PROPUSE PENTRU TEST

Următoarele întrebări sînt propuse pentru o probă de control la care se permite folosirea Manualului. Ele sînt mai multe decît este necesar și de aceea trebuie efectuată o selecție.

Să considerăm următorul model al unui gaz. Gazul este un material spongios — ca un burete de cauciuc. Cînd este comprimat, forța exercitată crește, iar cînd nu mai este comprimat, gazul se extinde din nou.

1. Care din următoarele dovezi experimentale NU corespunde cu modelul propus?
(1) Un gaz umple vasul.
(2) Creșterea presiunii face să scadă volumul.
(3) Creșterea cantității de gaz mărește presiunea.
(4) Un gaz are masă.
(5) Cînd gazul este comprimat și răcit se transformă într-un lichid.

Răspuns: (5).

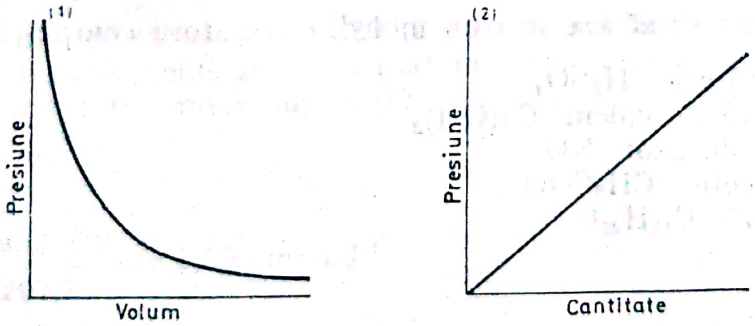
2. Descrieți modificările care se produc cînd un gaz este tratat în următoarele moduri:
(1) O probă de gaz este comprimată la o temperatură constantă.
(2) Într-un vas de oțel se adaugă gaz la o temperatură constantă.

Răspuns

(1) Scade volumul
(2) Crește presiunea.

3. Trasați o curbă care să reprezinte următoarele relații referitoare la un gaz:
(1) Presiunea în funcție de volum (temperatura și cantitatea constante).
(2) Presiunea în funcție de cantitate (volumul și temperatura constante).

Răspuns



4. Cîți moli din fiecare tip de atomi se găsesc într-un mol din următoarele molecule?

(1) H_2SO_4
(2) NO_2
(3) CO_2
(4) CH_3COOH

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

(1) 2 moli de atomi H, 1 mol de atomi S, 4 moli de atomi O.
(2) 1 mol de atomi N, 2 moli de atomi O.
(3) 1 mol de atomi C, 2 moli de atomi O.
(4) 2 moli de atomi C, 4 moli de atomi H, 2 moli de atomi O.

5. Să presupunem că avem volume egale din două gaze diferite, *A* și *B*, la aceeași temperatură și presiune. Proba de gaz *A* cîntărește 1,60 g, iar proba de gaz *B* cîntărește 3,55 g.
(1) Care este masa unei molecule de *B* față de o moleculă de *A*?
(2) Să presupunem că gazul *A* este oxigen. Care este masa molară a gazului *B*?

Răspuns

(1) $\frac{3{,}55 \text{ g } B}{1{,}60 \text{ g } A} = 2{,}22$

O moleculă de *B* este de 2,22 ori mai grea decît o moleculă de *A*.
(2) (32 g/mol) × 2,22 = 71,0 g/mol — masa molară a lui *B*.

6. Cîte grame conține un mol din următorii compuși?
(1) Clorură de sodiu, NaCl (sarea de bucătărie).
(2) Apă, H_2O.
(3) Argint, Ag.
(4) Azotat de potasiu, KNO_3.
(5) Sulfat de magneziu, $MgSO_4$.

Răspuns

(1) 58,5 g/mol
(2) 18,0
(3) 107,9
(4) 101,1
(5) 120,4

7. Cîți atomi se găsesc într-un mol din următorii compuși?

(1) Acid sulfuric, H_2SO_4
(2) Hidroxid de calciu, $Ca(OH)_2$
(3) Dioxid de azot, NO_2
(4) Acid acetic, CH_3COOH
(5) Zaharoză, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Răspuns

(1) $7 \times 6{,}0 \times 10^{23}$ atomi/mol
(2) $5 \times 6{,}0 \times 10^{23}$ atomi/mol
(3) $3 \times 6{,}0 \times 10^{23}$ atomi/mol
(4) $8 \times 6{,}0 \times 10^{23}$ atomi/mol
(5) $45 \times 6{,}0 \times 10^{23}$ atomi/mol.

8. Cîte molecule se găsesc în 16,0 g de metan (CH_4)?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns: $6{,}0 \times 10^{23}$.

9. S-au efectuat următoarele teste:

(1) Un solid alb a fost încălzit blînd rezultînd un gaz care a fost parțial condensat într-un lichid și un alt solid alb.

(2) Un solid negru-violet a fost încălzit blînd sub vid, degajînd vapori violeți. Solidul s-a volatilizat fără să lase nici un reziduu.

(3) Prin încălzirea unui solid alb s-au format două gaze incolore. Care din teste arată că substanța inițială era un compus?

Răspuns

(1) și (3). În testul (2) nu există nici o dovadă că ar exista mai multe substanțe care să participe sau să se formeze în reacție. De fapt s-a descris vaporizarea iodului.

10. Cîți moli de molecule de apă se găsesc în 180 g de apă?

Răspuns

1 mol $H_2O = 18$ g;
de aceea, 180 g $H_2O = 10$ moli.

11. Care este masa unei singure molecule de apă?

Răspuns

$$\frac{18}{6{,}0 \times 10^{23}} = 3{,}0 \times 10^{-23} \text{ g}$$

12. Într-o experiență asemănătoare cu Experiența 7 s-a introdus o bucată de zinc metalic, Zn, într-o soluție apoasă de azotat de plumb, $Pb(NO_3)_2$. S-a produs o transformare spontană în care s-au format 10,4 g de plumb, iar bucata de zinc a pierdut 3,3 g.

Dacă un mol de Pb cîntărește 207,2 g și un mol de Zn cîntărește 65,4 g, cîți moli din fiecare metal au participat în transformarea care s-a produs? Ce relație există între molii implicați?

Răspuns

$$10{,}4 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol Pb}}{207{,}2} = 0{,}050 \text{ moli Pb}$$

$$3{,}3 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol Zn}}{65{,}4 \text{ g}} = 0{,}050 \text{ moli Zn}$$

La fiecare mol de plumb transformat se consumă tot un mol de zinc.

13. Cunoscîndu-se doi oxizi al cadmiului, CdO și Cd_2O, un chimist a analizat o probă de 2,41 g și a găsit 0,16 g oxigen și 2,25 g cadmiu. Pe care oxid l-a analizat?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

$$\frac{0{,}16 \text{ g oxigen}}{16 \text{ g/mol oxigen}} = 0{,}010 \text{ moli}$$

$$\frac{2{,}25 \text{ g Cd}}{112{,}4 \text{ g/mol Cd}} = 0{,}020 \text{ moli}$$

$$\frac{\text{moli Cd}}{\text{moli O}} = \frac{0{,}020}{0{,}010} = 2$$

Formula compusului este Cd_2O.

14. Sînt necesare trei volume de hidrogen pentru a se combina complet cu un volum de azot, formînd două volume de amoniac. Să presupunem că se combină un mol de hidrogen cu un mol de azot.

(1) În acest proces se consumă ambele gaze?
(2) Dacă nu, care gaz rămîne? Cît?
(3) Cîți moli de amoniac se formează?

Răspuns

(1) Folosind legea lui Avogadro, putem vedea din datele de volume că trei molecule de hidrogen se combină cu o moleculă de azot formînd două molecule de amoniac. Deoarece plecăm de la un mol din fiecare gaz, în acest proces nu se consumă ambele gaze.
(2) Rămîn 2/3 moli de azot, deoarece un mol de hidrogen are nevoie doar de 1/3 moli de azot.
(3) Se formează 2/3 moli de amoniac, deoarece volumul de amoniac format este dublu față de volumul de azot ($2 \times 1/3$).

15. De ce este mai utilă unui chimist formula corectă decît denumirea corectă a unei substanțe?

Răspuns

Formula arată elementele care sînt prezente și cantitățile relative din fiecare element. Unele formule arată și aranjamentul particulelor în substanță. Această informație este foarte utilă în studiul reacțiilor pe care le pot suferi substanțele. Pe de altă parte, unele denumiri nu spun nimic despre compoziție, în timp ce altele indică parțial sau total compoziția.

16. Un mol de tetrabromură de carbon are toate proprietățile enumerate mai jos, în afară de una. Care este proprietatea greșită?

(a) Conține 5 moli de atomi.
(b) Toți atomii din moleculă cîntăresc la un loc 332 g.
(c) Conține 4 atomi de brom.
(d) Conține 6×10^{23} atomi de carbon.
(e) Atomii de carbon cîntăresc 12 g.

Răspuns

Punctul (c) este incorect. Fiecare moleculă are patru atomi de brom, dar fiecare *mol* conține $4 \times 6 \times 10^{23}$ atomi de brom.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 3

PRINCIPIILE REACȚIILOR CHIMICE

SCOP ȘI METODICĂ

În acest capitol veți dezvolta cunoștințele elevului despre elemente, compuși, molecule, ecuații chimice și moli. Acum este momentul cel mai potrivit pentru a introduce metoda de rezolvare a problemelor, folosind molul, fără însă să se exagereze în ceea ce privește numărul de exemple. Metoda molului trebuie să apară ca un rezultat al calculării coeficienților ecuațiilor chimice. Nici nu este cazul să se insiste prea mult asupra echilibrării ecuațiilor ca procedeu în sine. Este mai bine ca acest procedeu să rezulte în mod firesc din conservarea atomilor — clar pusă în evidență de modelele moleculare folosite la reprezentarea racțiilor. Stabilirea coeficienților unei ecuații trebuie să pară ca o etapă importantă și simplă în scrierea corectă a unui set de simboluri care să exprime cunoștințele experimentale. Folosiți modelele moleculare pentru a arăta cît de simplă și importantă este etapa de stabilire a coeficienților unei ecuații. Un procedeu foarte bun pentru rezumarea noțiunilor, expuse este de a insista asupra semnificației unei ecuații chimice.

REZUMAT

Reacțiile chimice se introduc prin descompunerea și formarea apei (3-1 3-2).

Conservarea masei (3-3) conduce la ecuații (3-4, 3-5).

Paragraful 3-6 se ocupă cu calcule bazate pe ecuații.

NOȚIUNI NOI

1. Conservarea masei.
2. Utilizarea molului la rezolvarea problemelor.
3. Cum sînt reprezentate transformările materiei prin ecuații chimice și care este semnificația ecuațiilor.

PROGRAM ȘI MATERIALE AJUTĂTOARE

Timp sugerat — 7 zile

Paragraful din text	Tema și alte lucrări	Exerciții	Probleme		
			ușoare	medii	grele
3—1	Nota 1 Formarea apei Demonstrația 9. Modele pentru a demonstra echilibrarea ecuațiilor	1—3			

Scanned with OKEN Scanner

Paragraful din text	Tema și alte lucrări	Exerciții	Probleme		
			ușoare	medii	grele
3–2	Descompunerea apei				
3–3	Conservarea masei		6		
3–4	Ecuații		1–3, 5, 10	4, 7, 9, 11, 20	
3–5	Scrierea ecuațiilor	4,5	8		
3–6	Calcule pe baza ecuațiilor	6–8	12–14, 21, 22, 30	15–18, 23, 23, 28, 29	19, 25–27 31
3–7	Recapitulare				

Nota 1. Exp. 9. Formula unui hidrat poate fi introdusă oriunde în cursul acestui capitol

TRATARE

3–1. Formarea apei din hidrogen și oxigen

Urmează

Demonstrația 9. MODELE PENTRU A DEMONSTRA ECHILIBRAREA ECUAȚIILOR

3–2. Descompunerea apei

Aceste paragrafe reprezintă prima luare de contact propriu-zisă a elevului cu unele reacții chimice. De aceea, faceți un efort pentru a le prezenta cît mai pe larg. Faceți demonstrații practice ale reacțiilor și scrieți ecuațiile, ilustrîndu-le cît mai mult prin folosirea modelelor care se pot asambla, pentru a arăta conservarea atomilor. Unii elevi ar putea să întrebe de ce nu poate rămîne un atom izolat de oxigen. Cel mai bun răspuns la această întrebare reiese din experiență: nu s-au găsit niciodată (în cantități măsurabile) atomi izolați de oxigen; de aceea, atomii de oxigen trebuie să fie foarte reactivi.

Nu uitați să vorbiți de căldura de reacție. Capitolul 8 va dezvolta acest subiect, dar acum este momentul de a-l face atent pe elev că trebuie să țină seama de aceasta. Elevul știe în linii mari mai multe tipuri de reacții care dau căldură: lucrurile care ard, dizolvarea unor materiale, adaosul de apă la unele solide (var, ipsos), metabolismul alimentelor — iar altele care necesită energie: fierberea apei (sau a altor lichide), dizolvarea unor solide (tiosulfat), topirea solidelor.

Elevii mai știu că exploziile și fusiunea nucleară implică, pe de altă parte, conversia masei în energie. Aceste cunoștințe vă pot ajuta să faceți legătura între acest paragraf și cel următor.

3–3. Conservarea masei

Chimiștii nu se ocupă în mod obișnuit cu reacțiile nucleare. De aceea, afirmația: „În cursul unei transformări chimice nu se produc modificări detectabile ale cantității de materie" — este o afirmație legată de rezultatele

Scanned with OKEN Scanner

practice. Chimiștii știu că există unele excepții. Transformări ale masei totale au fost măsurate. Tratați acestea ca niște cazuri importante, dar în afara posibilităților experimentale ale clasei.

Puteți folosi conservarea atomilor *și* lipsa de conservare a moleculor pentru a demonstra, încă odată, că moleculele sînt ansambluri de atomi. Există și unele analogii uzuale:

Din același număr de bile se pot face mai multe grămezi.

Din același număr de cărămizi se pot construi mai multe case.

Din același număr de felii de pîine se pot prepara cantități diferite de sandvișuri (simple, duble etc.).

3—4. Ecuațiile reacțiilor chimice

Aici este cazul să folosim din plin modelele moleculare. Ideea de echilibrare a unei ecuații poate fi exprimată prin obiecte fizice. Acest procedeu face ca noțiunea să devină foarte simplă pentru elev. Reprezentați mai multe ecuații simple folosind modelele.

Scrierea ecuațiilor trebuie să apară ca un rezultat natural al legilor de conservare și al modelelor pe care le-ați folosit. Ceea ce trebuie scos în evidență aici este semnificația ecuațiilor. Aceasta se poate trata în cel puțin două etape. La modul cel mai general, ecuația reprezintă ceea ce se întîmplă. (*Notă:* Putem scrie o ecuație numai după ce se cunosc produșii — fie din experiență, fie din regulile bazate pe încercări efective). Astfel, primul pas către o ecuație este exprimarea unui fapt chimic; hidrogenul reacționează cu oxigenul dînd apă și energie sau, prin simboluri, $H_2 + O_2$ formează H_2O + energie. „Echilibrăm", expresia pentru a fi în concordanță cu experiența care spune că nu putem crea sau distruge materia, iar semnul egal sau săgeata se pune pentru a exprima conservarea atomilor:

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O + \text{energie}$$

În acest stadiu, afirmația devine o ecuație *și* capătă o semnificație moleculară. Din modelele folosite, știm că această ecuație exprimă reacția dintre două *molecule* de hidrogen și o *moleculă* de oxigen pentru a da două *molecule* de apă (plus ceva energie). Recurgem acum la cunoștințele noastre aritmetice. Putem dubla ecuația și ea va rămîne corectă. O putem tripla, multiplica cu 10, cu 1 000, cu $6{,}0 \times 10^{23}$ și ea va continua să fie valabilă. Putem astfel scrie

$$2\times(6{,}0\times10^{23})H_2 + (6{,}0\times10^{23})O_2 = 2\times(6{,}0\times10^{23})\,H_2O + \\ + (6{,}0\times10^{23})\ \text{energie}$$

Dar acesta este un mod greoi de a scrie că

2 moli H_2 + 1 mol O_2 = 2 moli H_2O + căldura molară de reacție. Așadar, ecuația arată totodată și numărul relativ de moli de substanțe chimice implicate. *Convingeți-vă că elevul a văzut și a înțeles această dublă semnificație a unei ecuații.* Evitați să insistați prea mult asupra termenului de energie, dar folosiți-l pentru a fixa noțiunea pentru mai tîrziu.

Scanned with OKEN Scanner

3–5. Scrierea ecuațiilor reacțiilor

În acest paragraf se aplică practic noțiunile introduse în cele două paragrafe anterioare. Puneți accentul asupra semnificațiilor și nu asupra procedeului practic de echilibrare a ecuațiilor. Scoateți în evidență semnificația molară a ecuației, ceea ce îl va ajuta pe elev în paragraful următor.

3–6. Calcule bazate pe ecuații chimice

Raportul dintre moli, exprimat printr-o ecuație, este cheia rezolvării oricărei probleme bazată pe această ecuație. Metoda molului implică următoarele etape:

1. Scrieți și echilibrați ecuația.
2. Folosiți ecuația pentru a afla cîți moli din substanța dorită corespund unui mol de substanță dată.
3. Folosiți etapa 2 și numărul de moli de substanță dată pentru a afla numărul de moli de substanță dorită care rezultă.

La multe probleme mai este necesară și o altă etapă, la început sau la sfîrșit, și anume

$$\text{transformarea} \begin{cases} \text{unităților date în moli, sau} \\ \text{molilor în unitățile dorite} \end{cases}$$

Această transformare nu face parte din metoda molului, ci este o problemă suplimentară de interconversii a unităților. Ea are totuși o mare importanță în practică, pentru că noi măsurăm substanțele chimice în grame sau centimetri cubi sau în alte unități și aproape niciodată în moli.

În această fază insistați asupra metodei molului și a avantajelor sale — *un procedeu unic de rezolvare a tuturor problemelor bazate pe ecuații.* Cel mai bine este de a recurge deocamdată doar la conversii simple — folosiți doar conversiile grame → moli și moli → grame. Elevul va avea de rezolvat probleme bazate pe ecuații în *fiecare* capitol și test. Aceasta va asigura un antrenament constant și necesar pentru buna sa pregătire. La început insistați asupra următoarelor două tipuri de probleme:

1. Cîți moli de A vor reacționa cu y grame de B în reacția . . .?
2. Cîte grame de A vor rezulta din y moli de B în reacția . . .?

Metoda molului este procedeul fundamental de rezolvare a problemelor — fundamental în sensul că este direct legat de semnificația experimentală a unei ecuații chimice. Această metodă, cu cele trei etape ale sale, este ușoară pentru elev, deoarece se aplică la fel la toate problemele *și* deoarece corelarea sa cu ecuația, cu stabilirea coeficienților și cu modelele moleculare se face foarte clar și rațional.

Așa-numita metodă a proporțiilor este de fapt metoda molului fără a scoate în evidență cadrul pe care se bazează. În consecință, nu este atît de clară pentru un începător. De aceea, nu este indicat să o folosiți.

MATERIAL SUPLIMENTAR

Cărți

J.A. Campbell, WHY DO REACTIONS OCCUR? (*De ce au loc reacțiile?*), Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1965).

Scanned with OKEN Scanner

DISCUTAREA PRINCIPIILOR DE BAZĂ

Introducerea teoriei atomice

Principalul scop al acestui curs de este a-i face pe elevi să înțeleagă natura științei. În al doilea rînd ca importanță — și care reprezintă un minim pentru oricare curs introductiv în chimie — este de a-l face pe elev să înțeleagă semnificația ecuațiilor chimice echilibrate, care întruchipează ideea centrală a chimiei. O ecuație echilibrată descrie o reacție chimică posibilă; un chimist trebuie să înțeleagă toate implicațiile, proprietățile și condițiile de dirijare ale reacției care rezultă din ecuația chimică.

Să considerăm ecuația

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

Ea exprimă unui chimist experimentat că în acest caz este posibilă o reacție, iar dacă ea are loc, atunci:

(a) Din două molecule de hidrogen și o moleculă de oxigen consumate se formează exact două molecule de apă.

(b) Din doi moli de hidrogen și un mol de oxigen consumați se formează exact doi moli de apă.

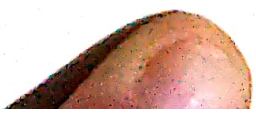
(c) Din fiecare 4,04 g hidrogen și 32,00 g oxigen consumate se formează 36,03 g apă.

(d) Sistemul se modifică. Inițial era caracterizat printr-o serie de proprietăți specifice pentru două substanțe, hidrogenul și oxigenul, în final va fi caracterizat printr-o serie total diferită de proprietăți — cele caracteristice unei a treia substanțe, apa.

Am informat pe elev că reacția dată implică proprietățile (a), (b), (c) și (d), punîndu-i la dispoziție modelele moleculare. Fiecărui elev i se poate da un singur model de O_2 și indicația: „cereți numărul de modele de H_2 necesare pentru a rearanja modelul de O_2 în modelele de H_2O". 95% din elevi vor calcula imediat cîți atomi de hidrogen sînt necesari și vor cere două modele moleculare de H_2. Restul de 5% vor cere un singur model de H_2. Vor observa imediat că au lăsat de o parte un atom de oxigen. După aceea, vor mai cere un al doilea model de H_2. Astfel, fără nici o discuție, fiecare elev a echilibrat prima sa ecuație chimică. Mai tîrziu, ori de cîte ori va trebui să echilibreze o ecuație, se va gîndi la prima sa experiență. Pe plan noțional, el nu va întîmpina niciodată dificultăți în echilibrarea unei ecuații chimice.

Să presupunem că avem 25 de elevi în clasă și că le-am dat 25 de modele de O_2. Dacă întrebăm cîte modele de H_2O s-au format în total în clasă, chiar și elevul cel mai puțin perspicace va răspunde fără dificultate „50", cînd va privi cele două modele de H_2O pe care le-a făcut singur folosind un singur model de O_2. Cîte vor rezulta dintr-o duzină de modele de O_2? Cîte dintr-un milion de modele? Cîte din $6{,}0 \times 10^{23}$ modele?

În acest fel, aplicarea unei ecuații la un număr mai mare de molecule (de ex. un mol) este la fel de ușoară noțional ca și echilibrarea ecuației. Dar aceste modele reprezintă atomi, fiecare avînd o masă caracteristică. Ce masă de apă se va forma dintr-o moleculă de O_2? Elevul va vedea ușor că aceasta este masa a doi atomi de oxigen și a patru atomi de hidrogen. Ce masă de apă se formează dintr-un *mol* de O_2? Va fi masa a doi *moli* de atomi de oxigen și a patru *moli* de atomi de hidrogen. Se pot afla aceste mase? Ele se găsesc în tabelul de pe coperta interioară de la sfîrșitul cărții. Ele se numesc mase



Scanned with OKEN Scanner

molare (atomice). Elevul va putea înțelege foarte rapid relațiile de masă implicate în ecuația chimică.

Ușurința noțională cu care elevul poate înțelege toate implicațiile ecuației chimice, pe baza modelelor moleculare, explică de ce începem acest curs cu o prezentare succintă și fără explicații a teoriei atomice. Succesul său în școală justifică acest mod de tratare: concluzia (a) este ușor înțeleasă; ea duce simplu la noțiunea de mol (b); iar toate relațiile de masă (c) sînt incluse.

Bineînțeles că, din punct de vedere istoric, raționamentul a fost invers celui prezentat aici. Modificările proprietăților (d) au dus la identificarea substanțelor. A fost necesară o multitudine de relații de masă (c) pînă cînd s-au acumulat dovezi suficiente pentru etapa inductivă parcursă de Dalton în luarea hotărîrii că trebuie să existe atomi, implicînd (a) și (b). Aceasta este o cale dificilă de raționare chiar și dacă este făcută retrospectiv. I-ar pune pe elevi la un efort intelectual pe care mulți nu-l vor putea urmări. În schimb, pentru cizelarea căii logice-istorice, sacrificăm ușurința de utilizare și înțelegere a ecuației chimice.

Ce se întîmplă însă cu tratarea experimentală? Într-adevăr, ne-am abătut aici de la dorința noastră de a evita orice prezentare nefundamentată a principiilor chimice. Este o abatere făcută în mod deliberat pentru a obține în schimb un rezultat de importanță crucială. Spuneți aceasta elevilor, încurajați-i să întrebe ce dovezi există pentru teoria atomică propusă. El va auzi de multe ori referiri la teoria atomică și o va folosi pentru a interpreta multe observații experimentale. După ce va parcurge capitolele următoare, conținînd o discuție detaliată a bazei experimentale a teoriei atomice, el va cunoaște dovezile.

RĂSPUNSURI LA EXERCIȚII ȘI PROBLEME

Exercițiul 3-1

Să presupunem că se amestecă zece molecule de hidrogen și zece molecule de oxigen. Cîte molecule de apă se pot forma? Ce va rămîne?

Răspuns

Zece molecule de hidrogen se pot combina cu cinci molecule de oxigen pentru a forma zece molecule de apă. Vor rămîne cinci molecule de oxigen.

Exercițiul 3-2

Un milion de molecule de oxigen reacționează cu suficiente molecule de hidrogen pentru a forma molecule de apă. Cîte molecule de apă se formează? Cîte molecule de hidrogen sînt necesare?

Răspuns

Un milion de molecule de oxigen pot forma două milioane de molecule de apă consumînd două milioane de molecule de hidrogen.

Scanned with OKEN Scanner

Exercițiul 3-3

Cîtă energie termică se degajă cînd se ard zece moli de hidrogen gazos? Dar prin arderea unei zecimi de mol?

Răspuns

Arderea a zece moli H_2 va degaja

$$10 \times 68 \text{ kcal} = 680 \text{ kcal}$$

Arderea a 1/10 moli H_2 va degaja

$$\frac{1}{10} \times 68 \text{ kcal} = 6{,}8 \text{ kcal.}$$

Exercițiul 3-4

Amoniacul gazos, NH_3, reacționează cu oxigenul gazos, O_2, formînd azot gazos, N_2, și apă, H_2O. Urmăriți raționamentul în fiecare etapă la stabilirea coeficienților acestei reacții.

$$NH_3 + O_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$$

$$NH_3 + O_2 \longrightarrow 1\ N_2 + H_2O$$

$$2\ NH_3 + O_2 \longrightarrow 1\ N_2 + H_2O$$

$$2\ NH_3 + O_2 \longrightarrow 1\ N_2 + 3\ H_2O$$

$$2\ NH_3 + 3/2\ O_2 \longrightarrow 1\ N_2 + 3\ H_2O$$

Descrieți pe scurt ce s-a făcut în fiecare etapă.

Răspuns

Elevul trebuie să urmărească raționamentul făcut pentru conservarea atomilor: mai întîi atomii de azot, apoi atomii de hidrogen și, în fine atomii de oxigen, pentru a ajunge la ecuația echilibrată.

(1) $NH_3 + O_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$

Am scris formulele produșilor de reacție și a reactanților.

(2) $NH_3 + O_2 \longrightarrow 1\ N_2 + H_2O$

Am ales un element cu care să începem (N).

(3) $2\ NH_3 + O_2 \longrightarrow 1\ N_2 + H_2O$

Facem în așa fel încît să se conserve atomii acestui element.

(4) $2\ NH_3 + O_2 \longrightarrow 1\ N_2 + 3\ H_2O$

Facem același lucru cu un alt element (H), începînd de obicei cu molecula care conține elementul la care am fixat coeficienții.

(5) $2\ NH_3 + 3/2\ O_2 \longrightarrow 1\ N_2 + 3\ H_2O$

Continuăm cu celelalte elemente (O).

Scanned with OKEN Scanner

Exercițiul 3-5

O lumînare de parafină arde în aer formînd apă și dioxid de carbon. Parafina este constituită din molecule de diverse mărimi. Vom folosi formula moleculară $C_{25}H_{52}$ ca reprezentativă pentru moleculele de parafină.

Formulele reactanților Formulele produșilor de reacție

$$C_{25}H_{52} + O_2 \longrightarrow H_2O + CO_2$$

Să presupunem că s-a ars o moleculă de parafină. Putem scrie

$$1\ C_{25}H_{52} + y\ O_2 \longrightarrow 26\ H_2O + 25\ CO_2$$

Încă nu am determinat coeficientul lui O_2. Deoarece sînt necesari 76 atomi de O pentru produșii de reacție $(26 + (2 \times 25) = 76)$, ei trebuie să se găsească în reactant. Demonstrați că y trebuie să fie 38:

$$C_{25}H_{52} + 38\ O_2 \longrightarrow 26\ H_2O + 25\ CO_2$$

Răspuns

Pentru a furniza 76 oxigeni sînt necesare 38 molecule de O_2, fiecare moleculă punînd la dispoziție doi atomi de oxigen.

Exercițiul 3-6

Arătați, pe baza ecuației

$$C_{25}H_{52} + 38\ O_2 \longrightarrow 26\ H_2O + 25\ CO_2$$

că pentru a arde 35,3 g de parafină sînt necesari 3,80 moli de oxigen.

Răspuns

Masa molară a parafinei este

$$25 \times 12{,}01 + 52 \times 1{,}008 = 352{,}7\ \text{g/mol}.$$

Deci 35,3 g de parafină sînt egale cu $35{,}3/353 = 0{,}100$ moli. În reacția dată însă, un mol de $C_{25}H_{52}$ reacționează cu 38 moli de O_2; așadar 0,100 moli de $C_{25}H_{52}$ reacționează cu 3,80 moli de O_2.

Exercițiul 3-7

Cîți moli de oxigen, O_2, sînt necesari pentru a obține 242 g oxid de magneziu, prin reacția:

$$2\ Mg + O_2 \rightarrow 2\ MgO?$$

Răspuns

Masa molară a MgO este $24{,}3 + 16{,}00 = 40{,}3$ g/mol.

$$242\ \text{g MgO} \times \frac{1\ \text{mol}}{40{,}3\ \text{g}} = 6{,}00\ \text{moli MgO}$$

Conform ecuației, un mol de O_2 produce doi moli de MgO.

$$6{,}00\ \text{moli MgO} \times \frac{1\ \text{mol}\ O_2}{2\ \text{moli MgO}} = 3{,}00\ \text{moli}\ O_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Exercițiul 3-8

În experiența 8 ați determinat numărul de moli de clorură de argint formată prin reacția dintre o cantitate oarecare de clorură de sodiu și o cantitate cunoscută de azotat de argint. Cîți moli de clorură de sodiu reacționează cu azotatul de argint? Comparați această valoare cu numărul de moli de clorură de sodiu pe care i-ați adăugat.

Răspuns

Următoarele date reprezintă un exemplu de răspuns pe care ar trebui să-l dea elevii.
moli $AgNO_3$ consumați = 0,031
moli AgCl formați = 0,031
moli NaCl reacționați = 0,031
moli NaCl reacționați = moli AgCl formați
moli NaCl adăugați = 0,049
0,018 moli NaCl în exces.

Problema 1

Un volum de hidrogen gazos se combină cu un volum de clor gazos formînd două volume de acid clorhidric gazos. Din mai multe reacții am aflat că formulele moleculare sînt H_2 pentru hidrogen, Cl_2 pentru clor și HCl pentru acidul clorhidric. Reacția poate fi reprezentată prin următoarea ecuație:

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\ HCl$$

(a) Conform acestei ecuații, cîte *molecule* de acid clorhidric se pot forma folosind o *moleculă* de hidrogen?
(b) Cîți *moli* de acid clorhidric se pot forma folosind un *mol* de hidrogen?
(c) Cîte molecule de acid clorhidric se pot forma folosind patru molecule de clor?
(d) Cîți moli de clor sînt necesari pentru a obține opt moli de acid clorhidric?

Răspuns

(a) Două molecule de HCl.
(b) Doi moli de HCl.
(c) Opt molecule de HCl.
(d) Patru moli de Cl_2.

Problema 2

Reacția dintre oxidul de azot, NO, și oxigen, O_2, se poate scrie:

$$2\ NO + O_2 \longrightarrow 2\ NO_2$$

(a) Cîte molecule de dioxid de azot, NO_2, se pot forma folosind două molecule de oxid de azot?
(b) Cîți moli de oxid de azot sînt necesari pentru a forma patru moli de dioxid de azot?

Scanned with OKEN Scanner

(c) Cîți moli de atomi de oxigen se găsesc într-un mol de molecule de oxigen?
(d) Cîți moli de atomi de oxigen se găsesc în doi moli de oxid de azot?
(e) Cîți moli de atomi de oxigen se găsesc în doi moli de dioxid de azot?
(f) Folosiți răspunsurile de la punctele (c), (d) și (e) pentru a verifica dacă reacția este scrisă corect, conservînd atomii de oxigen.

Răspuns

(a) Două molecule de NO_2
(b) Patru moli de NO_2
(c) Doi moli de atomi de oxigen
(d) Doi moli de atomi de oxigen
(e) Patru moli de atomi de oxigen
(f) $2 + 2 = 4$.

Problema 3

Scrieți ecuația pentru reacția dintre azot și hidrogen prin care se formează amoniac. Formulele moleculare sînt N_2, H_2 și, respectiv, NH_3.
(a) Verificați că în ecuație se conservă numărul de atomi de azot.
(b) Verificați că în ecuație se conservă numărul de atomi de hidrogen.

Răspuns

(a) În partea stîngă, o moleculă de N_2 conține doi atomi de azot; în partea dreaptă, două molecule de NH_3 conțin, de asemenea, doi atomi de azot.
(b) În partea stîngă, trei molecule de H_2 conțin șase atomi de hidrogen; în partea dreaptă, două molecule de NH_3 conțin, de asemenea, șase atomi de hidrogen.

Problema 4

Stabiliți coeficienții ecuațiilor următoarelor reacții. Începeți prin a lua ca bază un mol din substanța subliniată.

(a) $Li + \underline{Cl}_2 \longrightarrow LiCl$

(b) $Na + \underline{Cl_2} \longrightarrow NaCl$

(c) $Na + \underline{F_2} \longrightarrow NaF$

(d) $\underline{Na} + Br_2 \longrightarrow NaBr$

(e) $\underline{O_2} + Cl_2 \longrightarrow Cl_2O$

(f) $O_2 + \underline{Cl_2} \longrightarrow Cl_2O$

Arătați că răspunsurile de la p unctele (e) și (f) conțin aceeași informație

Răspuns

(a) $2\ Li + Cl_2 \rightarrow 2\ LiCl$

(b) $2\ Na + Cl_2 \rightarrow 2\ NaCl$

Scanned with OKEN Scanner

(c) $2\ Na + F_2 \longrightarrow 2\ NaF$

(d) $Na + 1/2\ Br_2 \longrightarrow NaBr$

(e) $O_2 + 2\ Cl_2 \longrightarrow 2\ Cl_2O$

(f) $1/2\ O_2 + Cl_2 \longrightarrow Cl_2O$

Ecuația (e) arată că un mol de oxigen reacționează cu doi moli de clor formînd doi moli de Cl_2O. Aceasta înseamnă că jumătate de mol de oxigen reacționează cu un mol de clor, formînd un mol de Cl_2O, ceea ce este exact informația furnizată de ecuația (f).

Problema 5

Stabiliți coeficienții ecuațiilor fiecăreia din următoarele reacții în care participă oxigenul. Începeți cu un mol din substanța subliniată.

(a) $Ni + \underline{O_2} \longrightarrow NiO$

(b) $\underline{Ni} + O_2 \longrightarrow NiO$

(c) $Li + \underline{O_2} \longrightarrow Li_2O$

(d) Cu hidrazina, N_2H_4 (combustibil pentru rachete):

$\underline{N_2H_4} + O_2 \longrightarrow N_2H_2O$

(e) Cu minereul de cupru, calcosina, Cu_2S:

$\underline{Cu_2S} + O_2 \longrightarrow Cu_2O + SO_2$

(f) Cu minereul de fier, pirita, FeS_2. (Acest minereu se mai numește uneori și „aurul prostului" din cauza luciului său auriu, strălucitor):

$$FeS_2 + O_2 \longrightarrow \underline{Fe_2O_3} + SO_2$$

Răspuns

(a) $2\ Ni + O_2 \longrightarrow 2\ NiO$

(b) $Ni + 1/2\ O_2 \longrightarrow NiO$

(c) $4\ Li + O_2 \longrightarrow 2\ Li_2O$

(d) $N_2H_4 + O_2 \longrightarrow N_2 + 2\ H_2O$

(e) $Cu_2S + 3/2\ O_2 \longrightarrow Cu_2O + SO_2$

(f) $2\ FeS_2 + 11/2\ O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 4\ SO_2$

Problema 6

Dacă 3 g substanță *A* se combină cu 4 g substanță *B* pentru a forma 5 g substanță *C* și o cantitate de substanță *D*, cîte grame de substanță *D* vă așteptați să rezulte?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Presupunînd conservarea masei, rezultă

$3\ g + 4\ g = 5\ g + D$

$7\ g - 5\ g = D$

$D = 2\ g.$

Problema 7

Cînd amoniacul se descompune în azot și hidrogen, reacția absoarbe energie calorică. Ecuația se poate scrie în modul următor:

$$2\ NH_3 + 22\ kcal \longrightarrow N_2 + 3\ H_2$$

(a) Cîți moli de azot se vor forma din doi moli de amoniac?
(b) Cîtă energie calorică se va absorbi în cursul formării unui mol de azot?
(c) Cîtă energie calorică trebuie să se absoarbă pentru a se forma nouă moli de hidrogen?
(d) Calculați masa a doi moli de amoniac. Comparați cifra cu suma maselor unui mol de azot și a trei moli de hidrogen.

Răspuns

(a) Un mol de azot
(b) 22 kcal
(c) 66 kcal
(d) Doi moli de NH_3 cîntăresc

$2[14{,}01 + 3(1{,}008)] = 2(17{,}034) = 34{,}068 \cong 34{,}07\ g$

Un mol de N_2 cîntărește $2(14{,}01) = 28{,}02\ g$

Trei moli de H_2 cîntăresc $3[2(1{,}008)] = 3 \times 2{,}016 = 6{,}048\ g$

Totalul este $34{,}068\ g \simeq 34{,}07\ g$, la fel ca doi moli de NH_3

Problema 8

Stabiliți coeficienții ecuațiilor de descompunere a amoniacului, a trifluorurii de azot și a triclorurii de azot în elemente. În fiecare ecuație trebuie să rezulte un mol de azot.

$$NH_3 \longrightarrow N_2 + H_2$$

$$NF_3 \longrightarrow N_2 + F_2$$

$$NCl_3 \longrightarrow N_2 + Cl_2$$

Scrieți din nou aceste ecuații incluzînd și următoarele informații. Descompunerea amoniacului și a trifluorurii de azot sînt reacții *endoterme* și consumă 22 kcal și, respectiv, 54 kcal pe mol de azot. Descompunerea triclorurii de azot este *exotermă* degajînd 109 kcal pe mol de azot. Care dintre acești trei compuși vă așteptați să fie periculos de exploziv?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

În primul rînd:

$$2\ NH_3 \longrightarrow N_2 + 3\ H_2$$
$$2\ NF_3 \longrightarrow N_2 + 3\ F_2$$
$$2\ NCl_3 \longrightarrow N_2 + 3\ Cl_2$$

în al doilea rînd

$$2\ NH_3 + 22\ kcal \longrightarrow N_2 + 3\ H_2$$
$$2\ NF_3 + 54\ kcal \longrightarrow N_2 + 3\ F_2$$
$$2\ NCl_3 \longrightarrow N_2 + 3\ Cl_2 + 109\ kcal$$

Triclorura de azot, NCl_3, este compusul cel mai probabil să fie exploziv datorită degajării mari de energie la descompunerea sa. (Ea *este* într-adevăr explozivă și este *extrem de periculoasă*).

Problema 9

La fabricarea acidului azotic, HNO_3, dioxidul de azot reacționează cu apa, conform următoarei ecuații:

$$3\ NO_2 + H_2O \longrightarrow 2\ HNO_3 + NO$$

(a) Verificați că în ecuație se conservă numărul de atomi de oxigen.
(b) Cîte molecule de dioxid de azot sînt necesare pentru a forma 25 de molecule de oxid de azot?
(c) Cîți moli de oxid de azot se formează din 0,60 moli de dioxid de azot?

Răspuns

(a)

3 molecule de NO_2 conțin	6 atomi de oxigen
1 moleculă de H_2O conține	1 atom de oxigen
moleculele de reactanți conțin	7 atomi de oxigen
2 molecule de HNO_3 conțin	6 atomi de oxigen
1 moleculă de NO conține	1 atom de oxigen
moleculele de produși conțin	7 atomi de oxigen (la fel ca reactanții)

(b) Trei molecule de NO_2 formează o moleculă de NO. Deci, 3×25 molecule de NO_2 formează 25 molecule de NO; adică sînt necesare 75 molecule de NO_2.
(c) Trei moli de NO_2 formează un mol de NO. Deci 0,60 moli de NO_2 formiează $0{,}60/3 = 0{,}20$ moli de NO.

Problema 10

O fază din procesul de fabricare a acidului sulfuric este arderea sulfului, S_8, în aer formînd un gaz incolor, SO_2, dioxidul de sulf. Pe baza acestei indicații:

(a) Scrieți ecuația și coeficienții acestei reacții.
(b) Interpretați ecuația folosind noțiunea de moleculă.

Scanned with OKEN Scanner

(c) Interpretați ecuația prin cuvinte.
(d) Cîți moli de dioxid de sulf se pot forma din doi moli de sulf?

Răspuns

(a) $S_8 + 8\ O_2 = 8\ SO_2$
(b) O moleculă de S_8 reacționează cu opt molecule de O_2 formînd opt molecule de SO_2.
(c) La fel ca la (b).
(d) 16 moli de SO_2.

Problema 11

Cînd fierul ruginește, el se combină cu oxigenul din aer formînd oxid de fier, Fe_2O_3. Care din următoarele afirmații este FALSĂ?
(a) Ecuația este $3\ O_2 + 4\ Fe \longrightarrow 2\ Fe_2O_3$
(b) În formula Fe_2O_3 sînt reprezentați cinci atomi.
(c) Oxigenul gazos este triatomic.
(d) Masa reactanților este egală cu masa produșilor de reacție.
(e) Numărul de atomi se conservă.

Răspuns

Punctul (c) este fals. Oxigenul gazos este biatomic.

Problema 12

Clorul, Cl_2, este una din substanțele chimice cele mai importante din punct de vedere industrial pe care le cunoaștem. În fiecare an se produc mii de tone de clor prin electroliza clorurii de sodiu. Majoritatea acestui clor se folosește la purificarea apei sau la înălbirea hîrtiei și a țesăturilor. Cel de al doilea produs al electrolizei este sodiul metalic.
(a) Scrieți ecuația și stabiliți coeficienții acestei reacții de electroliză.
(b) Cîte kilograme de clorură de sodiu sînt necesare pentru a prepara $1{,}00 \times 10^3$ kg clor?

Răspuns

(a) $2\ NaCl \longrightarrow 2\ Na + Cl_2$

(b) $$\left(\frac{1{,}00 \times 10^6\ g\ Cl_2}{71\ g/mol\ Cl_2}\right)\left(\frac{2\ moli\ NaCl}{1\ mol\ Cl_2}\right) \times \left(\frac{58{,}5\ g\ NaCl}{mol\ NaCl}\right)\left(\frac{1\ kg}{1000\ g}\right) =$$
$$= 1650\ kg\ NaCl.$$

Problema 13

Cantități mari din metalul foarte important numit titan, Ti, se prepară prin reacția tetraclorurii de titan cu magneziu metalic. Rezultă titan metalic și clorură de magneziu, $MgCl_2$.
(a) Scrieți ecuația și stabiliți coeficienții reacției.
(b) Cîte kilograme de magneziu sînt necesare pentru a produce un kilogram de titan?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

(a) $TiCl_4 + 2\ Mg \longrightarrow Ti + 2\ MgCl_2$

(b) $\left(\frac{1000\ g\ Ti}{50\ g/mol\ Ti}\right)\left(\frac{2\ moli\ Mg}{mol\ Ti}\right) \times \left(\frac{24,3\ g\ Mg}{mol\ Mg}\right)\left(\frac{1\ kg}{1000\ g}\right) = 0,97\ kg\ Mg.$

Problema 14

Sîrma de cupru reacționează cu soluția de azotat de argint pentru a forma argint metalic și o soluție de azotat de cupru, $Cu(NO_3)_2$.

(a) Scrieți ecuația acestei reacții și stabiliți coeficienții.
(b) Cîte grame de argint metalic se vor forma dacă reacționează 2,37 g de cupru?

Răspuns

(a) $Cu + 2\ AgNO_3 \longrightarrow 2\ Ag + Cu(NO_3)_2$

(b) $\left(\frac{2,37\ g\ Cu}{63,5\ g/mol\ Cu}\right)\left(\frac{2\ mol\ Ag}{mol\ Cu}\right) \times \left(\frac{108\ g\ Ag}{mol\ Ag}\right) = 8,0\ g\ Ag.$

Problema 15

Cînd șpanul de fier reacționează cu o soluție de sulfat de cupru rezultă cupru metalic și o soluție de sulfat de fier, $FeSO_4$.

(a) Scrieți ecuația acestei reacții și stabiliți coeficienții.
(b) Cîți moli de cupru se vor forma dacă 2,45 g fier reacționează cu un exces de soluție de sulfat de cupru?
(c) Cîte grame de cupru vor rezulta?

Răspuns

(a) $Fe + CuSO_4 \longrightarrow Cu + FeSO_4$

(b) $\left(\frac{2,45\ g\ Fe}{55,8\ g/mol\ Fe}\right)\left(\frac{1\ mol\ Cu}{mol\ Fe}\right) = 0,0440\ moli\ Cu$

(c) $(0,0440\ moli\ Cu)(63,5\ g/mol\ Cu) = 2,79\ g\ Cu.$

Problema 16

Argintul reacționează cu acidul azotic conform ecuației:

$$Ag + 2\ HNO_3 \longrightarrow NO_2 + AgNO_3 + H_2O$$

(a) Cîte grame de acid azotic ar fi necesare pentru a reacționa cu 5,00 g de argint?
(b) Cîte grame de apă se vor forma?
(c) Cîte grame de dioxid de azot vor rezulta?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

(a) $\left(\frac{5{,}00\text{ g Ag}}{107{,}9\text{ g/mol Ag}}\right)\left(\frac{2\text{ moli }HNO_3}{\text{mol Ag}}\right)\times\left(\frac{63.02\text{ g}}{\text{mol }HNO_3}\right) = 5{,}85\text{ g }HNO_3$

(b) $\left(\frac{5{,}00\text{ g Ag}}{107{,}9\text{ g/mol Ag}}\right)\left(\frac{1\text{ mol }H_2O}{\text{mol Ag}}\right)\times\left(\frac{18{,}0\text{ g}}{\text{mol }H_2O}\right) = 0{,}835\text{ g }H_2O$

(c) $\left(\frac{5{,}00\text{ g Ag}}{107{,}9\text{ g/mol Ag}}\right)\left(\frac{1\text{ mol }NO_2}{\text{mol Ag}}\right)\times\left(\frac{46{,}0\text{ g}}{\text{mol }NO_2}\right) = 2{,}13\text{ g }NO_2$

Problema 17

Sulfatul de cupru hidratat, $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$, se descompune la încălzire formînd sulfat de cupru anhidru, $CuSO_4$, și apă.

(a) Scrieți ecuația acestei reacții și stabiliți coeficienții.
(b) Cîte grame de apă se vor forma dacă se încălzesc 5,00 g de substanță hidratată?
(c) Cît sulfat de cupru anhidru va rezulta dacă se încălzesc 5,00 g de substanță hidratată?

Răspuns

(a) $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O \longrightarrow CuSO_4 + 5\ H_2O$

(b) $\left(\frac{5{,}00\text{ g hidrat}}{249{,}6\text{ g/mol hidrat}}\right)\left(\frac{5\text{ moli }H_2O}{\text{mol hidrat}}\right)\times\left(\frac{18{,}0\text{ g}}{\text{mol }H_2O}\right) = 1{,}80\text{ g }H_2O$

(c) $\left(\frac{5{,}00\text{ g hidrat}}{249{,}6\text{ g/mol hidrat}}\right)\left(\frac{1\text{ mol }CuSO_4}{\text{mol hidrat}}\right)\times\left(\frac{159{,}7\text{ g mol}}{CuSO_4}\right) = 3{,}20\text{ g }CuSO_4.$

Problema 18

Cantități mari de SO_2, necesare pentru a fabrica H_2SO_4, se obțin prin reacția arătată în problema 5 (f). Și Fe_2O_3 care se formează este de asemenea util. El poate fi folosit în furnale pentru a fabrica fier. (Compusul FeS_2 nu poate fi utilizat în furnale).

(a) Cîte kilograme de FeS_2 sînt necesare pentru a produce 128 kg de SO_2?
(b) Fe_2O_3 va cîntări mai mult sau mai puțin decît FeS_2 din care provine?

Răspuns

(a) $\left(\frac{128\,000\text{ g }SO_2}{64{,}1\text{ g/mol }SO_2}\right)\left(\frac{1\text{ mol }FeS_2}{2\text{ moli }SO_2}\right)\times\left(\frac{120{,}0\text{ g}}{\text{mol }FeS_2}\right)\left(\frac{1\text{ kg}}{1000\text{ g}}\right) = 120$ sau

$$1{,}20 \times 10^2\text{ kg }FeS_2$$

(b) Mulți elevi vor răspunde calculînd masa Fe_2O_3 la fel ca la punctul (a). Acest lucru este corect, dar o cale mai scurtă este de a compara masele unui mol de Fe_2O_3 (159,7 g) și a doi moli de FeS_2 (240 g). Fe_2O_3 cîntărește *mai puțin* decît FeS_2 din care se obține.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 19

Folosiți ecuația obținută în problema 10 pentru a răspunde la următoarele întrebări:

(a) Cîte kilograme de S_8 sînt necesare pentru a produce 641 kg de SO_2?
(b) SO_2 se poate arde pentru a forma SO_3. Cîte kilograme de SO_2 sînt necesare pentru a produce 801 kg de SO_3?
(c) SO_3 reacționează cu apa formînd H_2SO_4. Cîte kilograme de sulf sînt necesare pentru a produce 981 kg de acid sulfuric?

Răspuns

(a) $$\left(\frac{641\,000 \text{ g } SO_2}{64{,}1 \text{ g/mol } SO_2}\right)\left(\frac{1 \text{ mol } S_8}{8 \text{ moli } SO_2}\right) \times \left(\frac{256{,}8 \text{ g}}{\text{mol } S_8}\right)\left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}\right) = 321 \text{ kg } S_8$$

(b) $$SO_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow SO_3$$

$$\left(\frac{801\,000 \text{ g } SO_3}{80{,}1 \text{ g/mol } SO_3}\right)\left(\frac{1 \text{ mol } SO_2}{\text{mol } SO_3}\right) \times \left(\frac{64{,}1 \text{ g}}{\text{mol } SO_3}\right)\left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}\right) = 641 \text{ kg } SO_2$$

(c) $$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

$$\left(\frac{981\,000 \text{ g } H_2SO_4}{98{,}1 \text{ g/mol } H_2SO_4}\right)\left(\frac{1 \text{ mol } S_8}{8 \text{ moli } H_2SO_4}\right) \times \left(\frac{256{,}5 \text{ g}}{\text{mol } S_8}\right)\left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}\right) = 321 \text{ kg } S_8$$

Mulți elevi s-ar putea încurca la determinarea factorului (1 mol S_8/8 mol H_2SO_4). Dacă se scriu cele trei reacții una sub alta relația devine mai clară.

$$S_8 + 8\ O_2 \longrightarrow 8\ SO_2$$

$$8(SO_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow SO_3)$$

$$8(SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4)$$

Problema 20

Grafitul este o formă a carbonului, C. El poate fi ars în aer formînd dioxid de carbon.

(a) Scrieți ecuația reacției.
(b) Dacă se arde un mol de grafit, cîți moli de dioxid de carbon rezultă? Care este masa în grame a acestei cantități de dioxid de carbon?
(c) Dacă se ard cinci moli de grafit într-un vas conținînd 10 moli de oxigen gazos, care este numărul maxim de moli de dioxid de carbon care se pot forma?

Răspuns

(a) $C + O_2 = CO_2$
(b) Un mol de C formează un mol de CO_2 care cîntărește 44,01 g.
(c) Cinci moli de C formează cinci moli de CO_2. Acesta va fi amestecat cu cinci moli de O_2 neconsumat.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 21

Dacă se introduce o bucată de sodiu metalic într-un vas conținînd clor gazos se produce o reacție. Se formează clorura de sodiu, sarea de bucătărie.
(a) Scrieți ecuația reacției.
(b) Cîți moli de clorură de sodiu s-ar putea forma folosind un mol de sodiu?
(c) Cîți moli de clorură de sodiu s-ar putea forma folosind 2,30 g de sodiu?

Răspuns

(a) $2\ Na + Cl_2 = 2\ NaCl$
(b) Un mol de Na formează un mol de NaCl.
(c) 2,30 g de Na înseamnă 2,30/23,0 = 0,100 moli; această cantitate va forma 0,100 moli de NaCl.

Problema 22

Metanul, principalul constituent al gazului natural, are formula CH_4. Cînd se arde în aer, produșii de combustie sînt dioxidul de carbon și apa.
(a) Scrieți ecuația pentru combustia metanului.
(b) Cîți moli de apă s-ar putea forma folosind un mol de metan?
(c) Cîți moli de apă s-ar forma dacă se ard 4,0 g de metan?

Răspuns

(a) $CH_4 + 2\ O_2 = CO_2 + 2\ H_2O$
(b) Un mol de CH_4 formează doi moli de H_2O.
(c) 4,0 g = (4,0/16,0) moli de CH_4 = 0,25 moli de CH_4 care formează 0,50 moli de H_2O.

Problema 23

Dacă se încălzește blînd cloratul de potasiu, $KClO_3$, cristalele se topesc. Dacă temperatura este destul de ridicată, cloratul de potasiu se descompune formînd oxigen gazos și clorură de potasiu, KCl.
(a) Scrieți ecuația acestei reacții de descompunere.
(b) Cîți moli de $KClO_3$ sînt necesari pentru a forma 1,5 moli de oxigen?
(c) Cîți moli de KCl se vor forma cînd se descompun 0,33 moli de $KClO_3$?
(d) Cîți moli de oxigen vor rezulta din 122,6 g de $KClO_3$?

Răspuns

(a) $2\ KClO_3 = 3\ O_2 + 2\ KCl$
(b) Un mol de $KClO_3$ formează 1,5 moli de O_2.
(c) O treime de mol de $KClO_3$ formează 1/3 moli de KCl.
(d) 112,6 g $KClO_3$ reprezintă un mol. Un mol de $KClO_3$ formează 1,5 moli de O_2.

Problema 24

Se poate aprecia că 4 litri de benzină conțin circa 25 moli octan, C_8H_{18}.
(a) Cîți moli de oxigen trebuie consumați pentru a arde 4 litri de benzină care formează dioxid de carbon și apă?

Scanned with OKEN Scanner

(b) Cîți moli de dioxid de carbon se formează? Cîte kilograme?
(c) Cît dioxid de carbon se degajă în atmosferă, dacă un automobil consumă 40 litri de benzină? Exprimați răspunsul în kilograme.

Răspuns

(a) $C_8H_{18} + 25/2\ O_2\ (g) \longrightarrow 8\ CO_2\ (g) + 9\ H_2O\ (g)$
Un mol de C_8H_{18} necesită 25/2 sau 12,5 moli de O_2. 25 moli de C_8H_{18} consumă $25(25/2) = 312$ moli $O_2 = 3{,}1 \times 10^2$ moli O_2.
(b) Un mol de C_8H_{18} formează opt moli de CO_2. 25 moli de C_8H_{18} formează 200 moli de $CO_2 = 2{,}0 \times 10^2$ moli CO_2
Un mol de CO_2 cîntărește 44 g.
200 moli de CO_2 cîntăresc 8800 g = 8,8 kg.
(c) 88 kg

Problema 25

Fierul arde în aer formînd un oxid solid negru, Fe_3O_4.
(a) Scrieți ecuația reacției.
(b) Cîți moli de oxigen sînt necesari pentru a reacționa cu un mol de fier?
(c) Cîte grame de oxigen reprezintă această cantitate?
(d) O bucată de fier cîntărind 5,6 g poate arde complet transformîndu-se în Fe_3O_4 într-un vas conținînd 0,05 moli de O_2?

Răspuns

(a) $3\ Fe + 2\ O_2 = Fe_3O_4$
(b) Trei moli de Fe necesită doi moli de O_2; de aceea, un mol de Fe are nevoie de 2/3 moli de O_2.
(c) Un mol de O_2 cîntărește 32,00 g; așadar 2/3 moli cîntăresc $(2/3)(32{,}00) = 21{,}33$ g.
(d) Nu, deoarece 5,6 g Fe înseamnă 0,10 moli. Această cantitate are nevoie de $(2/3)(0{,}1) = 0{,}066$ moli de O_2. În vas se găsesc doar 0,05 moli; de aceea, fierul nu poate fi complet transformat în Fe_3O_4.

Problema 26

Reacția din problema 9 reprezintă procedeul de fabricare a acidului azotic.
(a) Cîte grame de acid azotic se formează dintr-un mol de dioxid de azot, conform ecuației din problema 9?
(b) Cîte grame de acid azotic pot rezulta dacă oxidul de azot, NO, ar putea fi complet transformat în acid azotic?

Răspuns

(a) Trei moli de dioxid de azot formează doi moli de acid azotic. Așadar, un mol de dioxid de azot formează 2/3 moli de acid azotic. Masa molară a HNO_3 este 63,0 g. Deci 2/3 moli de HNO_3 cîntăresc 42,0 g.

Scanned with OKEN Scanner

(b) La fiecare doi moli de HNO_3 format, rezultă şi un mol de NO. Deci randamentul poate fi mărit cu 50% dacă s-ar putea transforma complet NO în HNO_3. S-ar putea forma în acest mod o cantitate suplimentară de $42,0/2 = 21,0$ g.
O altă variantă: un mol de NO_2 formează 1/3 moli de NO. Dacă aceşti 1/3 moli de NO se transformă în 1/3 moli de HNO_3 rezultă suplimentar $(1/3)(63,0) = 21,0$ g HNO_3.

Problema 27

Hidrazina, N_2H_4, arde în prezenţa oxigenului degajînd energie folosită la lansarea rachetelor. Energia degajată este de 150 kcal pe mol de hidrazină arsă.

(a) Cîtă energie se degajă dacă se ard 10,0 kg combustibil de hidrazină? Vedeţi problema 5 (d) pentru reacţia hidrazinei cu oxigenul.
(b) Comparaţi energia care s-ar degaja dacă s-ar arde drept combustibil aceeaşi masă (10,0 kg) de hidrogen. (Vezi paragraful 3-1).

Răspuns

(a) $N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2\ H_2O$
Un mol de N_2H_4 cîntăreşte 32,0 g. Deci,
$10,0$ kg $= 10,0 \times 10^3$ g

$$\frac{10,0 \times 10^3}{32} = 313 \text{ moli } N_2H_4$$

Căldura degajată este
$(150 \text{ kcal/mol})(313 \text{ moli}) = 4,70 \times 10^4$ kcal.

(b) Un mol de H_2 cîntăreşte 2,016 g. Deci
$10,0$ kg $= 10,0 \times 10^3$ g

$$\frac{10,0 \times 10^3}{2,02} = 4,95 \times 10^3 \text{ moli } H_2$$

Căldura degajată este
$(68,0 \text{ kcal/mol})(4,95 \times 10^3 \text{ moli}) = 33,4 \times 10^4$ kcal.

Problema 28

Deşi carbonatul de sodiu este necesar la fabricarea sticlei, foarte puţin carbonat de sodiu se găseşte în stare naturală. El se fabrică folosind două substanţe care se găsesc din abundenţă în natură, carbonatul de calciu (piatra de var) şi clorura de sodiu. Procesul implică mai multe etape. Reacţia globală poate fi exprimată în modul următor:

$$CaCO_3 + 2\ NaCl \longrightarrow Na_2CO_3 + CaCl_2$$

(a) Cîte grame de clorură de sodiu reacţionează cu 1,00 kg de carbonat de calciu?
(b) Cîte grame de carbonat de sodiu se obţin?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

(a) $\left(\frac{1000\ \text{g}\ CaCO_3}{100\ \text{g/mol}\ CaCO_3}\right)\left(\frac{2\ \text{moli NaCl}}{\text{mol}\ CaCO_3}\right)\times\left(\frac{58{,}5\ \text{g}}{\text{mol NaCl}}\right) = 1170\ \text{g NaCl}$

(b) $\left(\frac{1000\ \text{g}\ CaCO_3}{100\ \text{g/mol}\ CaCO_3}\right)\left(\frac{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3}{\text{mol}\ CaCO_3}\right)\times\left(\frac{106\ \text{g}}{\text{mol}\ Na_2CO_3}\right) = 1060\ \text{g}\ Na_2CO_3$

Problema 29

O substanţă folosită la fabricarea benzinei este platina fin divizată depusă pe un solid inert. Să presupunem că platina se formează prin reacţia, la temperatură ridicată, dintre dioxidul de platină, PtO_2, şi hidrogenul gazos, rezultînd platină metalică şi apă.

(a) Cîte grame de hidrogen sînt necesare pentru a produce 1,0 g de platină metalică?

(b) Cîţi moli de apă se formează în acelaşi timp? Cîte grame de apă?

Răspuns

$PtO_2 + 2\ H_2 \longrightarrow Pt + 2\ H_2O$

(a) $\left(\frac{1{,}0\ \text{g Pt}}{195\ \text{g/mol Pt}}\right)\left(\frac{2\ \text{moli}\ H_2}{\text{mol Pt}}\right)\left(\frac{2{,}0\ \text{g}}{\text{mol}\ H_2}\right) = 0{,}020\ \text{g}\ H_2$

(b) $\left(\frac{1{,}0\ \text{g Pt}}{195\ \text{g/mol Pt}}\right)\left(\frac{2\ \text{moli}\ H_2O}{\text{mol Pt}}\right) = 0{,}010\ \text{moli}\ H_2O$

$(0{,}010\ \text{moli})(18{,}0\ \text{g/mol}\ H_2O) = 0{,}18\ \text{g}\ H_2O.$

Problema 30

Hidrazina, N_2H_4, şi peroxidul de hidrogen, H_2O_2, se folosesc împreună drept combustibil pentru rachete. Produşii de reacţie sînt azotul şi apa. Cîte grame de peroxid de hidrogen sînt necesare pentru $1{,}00 \times 10^3$ g de hidrazină?

Răspuns

$N_2H_4 + 2\ H_2O_2 \longrightarrow N_2 + 4\ H_2O$

$\left(\frac{1{,}00\times10^3\ \text{g}\ N_2H_4}{32{,}1\ \text{g/mol}\ N_2H_4}\right)\times\left(\frac{2\ \text{moli}\ H_2O_2}{\text{mol}\ N_2H_4}\right)\times\left(\frac{34{,}0\ \text{g}\ H_2O_2}{\text{mol}}\right) =$

$= 2{,}12\times10^3\ \text{g}\ H_2O_2$

Problema 31

Nevoile de energie pe oră ale unui astronaut pot fi satisfăcute prin energia degajată în cursul arderii în organism a 34 g zahăr (zaharoză). Cîte grame de oxigen ar trebui să conţină o capsulă spaţială pentru a îndeplini această nevoie? Formula zaharozei este $C_{12}H_{22}O_{11}$. Se presupune că produşii de reacţie sînt dioxidul de carbon şi apa.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 12\ O_2 \longrightarrow 12\ CO_2 + 11\ H_2O$$

$$\left(\frac{34\text{ g zahăr}}{342{,}3\text{ g/mol zahăr}}\right) \times \left(\frac{12\text{ moli } O_2}{\text{mol zahăr}}\right) \times \left(\frac{32\text{ g}}{\text{mol } O_2}\right) = 38\text{ g } O_2$$

PROBLEME PROPUSE PENTRU TEST

Următoarele întrebări sînt propuse pentru o probă de control la care se permite folosirea Manualului. Ele sînt mai multe decît este necesar și de aceea trebuie efectuată o selecție.

1. Stabiliți coeficienții la următoarele ecuații:

(1) $Al + O_2 \longrightarrow Al_2O_3$

(2) $Cu + S_8 \longrightarrow CuS$

(3) $C_2H_5OH + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$

(4) $FeS + O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_2$

Răspuns

(1) $4\ Al + 3\ O_2 = 2\ Al_2O_3$

$2\ Al + 1\frac{1}{2}\ O_2 = Al_2O_3$

(2) $8\ Cu + S_8 = 8\ CuS$

(3) $C_2H_5OH + 3\ O_2 = 2\ CO_2 + 3\ H_2O$

(4) $2\ FeS + 7/2\ O_2 = Fe_2O_3 + 2\ SO_2$

2. Un mol de azot gazos, N_2, reacționează cu trei moli de hidrogen gazos, H_2, formînd doi moli de amoniac gazos, NH_3.

(1) Scrieți ecuația reacției.

(2) Dacă toate gazele au fost măsurate la aceeași temperatură și presiune, ce raport există între volumele gazelor?

(3) Ce masă de amoniac se formează din doi moli de azot?

Răspuns

(1) $N_2 + 3\ H_2 = 2\ NH_3$

(2) Un volum de N_2 la trei volume de H_2 formînd două volume de NH_3.

(3) Doi moli de N_2 formează patru moli de amoniac:
$4(17\text{ g/mol}) = 68\text{ g } NH_3$

3. Fosforul, P_4, arde în aer formînd un oxid, P_4O_{10}.

(1) Scrieți ecuația acestei reacții.

(2) Cîți moli de oxigen sînt necesari pentru a arde 2,0 moli de fosfor, P_4?

(3) Cîte grame de P_4O_{10} vor rezulta dacă se ard 0,20 moli de fosfor, P_4?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

(1) $P_4 + 5\ O_2 = P_4O_{10}$
(2) Sînt necesari zece moli de O_2.
(3) 0,20 moli P_4 vor forma 0,20 moli P_4O_{10}

$$0{,}20 \text{ moli} \times \frac{284 \text{ g}}{\text{mol}} = 56{,}8 \text{ g } P_4O_{10} \text{ sau aprox. } 57 \text{ g } P_4O_{10}$$

4. Ecuaţia următoare reprezintă combustia acetilenei, C_2H_2.

$$C_2H_2 + 2\frac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow 2\ CO_2 + H_2O + 310 \text{ kcal}$$

(1) Ce informaţie specifică căpătăm din această ecuaţie?
(2) Să presupunem că dispunem de 0,5 moli de C_2H_2 pentru combustie. Cîţi moli din fiecare produs se vor forma? Cîtă căldură se va degaja?
(3) Cîţi moli de oxigen gazos vor reacţiona cu 1 kg de C_2H_2?

Răspuns

(1) Ecuaţia arată că un mol de acetilenă reacţionează cu $2\frac{1}{2}$ moli de oxigen formînd doi moli de dioxid de carbon şi un mol de apă. Reacţia degajă 310 kcal de căldură pentru un mol de acetilenă. Ecuaţia mai arată, de asemenea, raportul dintre moleculele care reacţionează şi cele care se formează.
(2) Dacă avem 0,5 moli de acetilenă, se vor forma un mol de CO_2 şi 0,5 moli de H_2O. Căldura degajată va fi (310 kcal/mol)· × 0,5 moli = 155 kcal.
(3) 1 kg = 1000 g

$$\frac{1000 \text{ g}}{26 \text{ g/mol } C_2H_2} = 38{,}5 \text{ moli } C_2H_2$$

Aceasta va necesita

$$38{,}5 \times 2\frac{1}{2} = 96{,}3 \text{ moli } O_2$$

5. Să considerăm următoarele afirmaţii despre o ecuaţie chimică. Care dintre ele sînt FALSE?
(1) Masa se conservă.
(2) Moleculele se conservă.
(3) Atomii se conservă.
(4) Molii se conservă.
(5) Există doar un singur set de numere care poate reprezenta raportul corect al moleculelor care reacţionează.

Răspuns: 2, 4 şi 5 sînt false.

6. Stabiliţi coeficienţii la următoarele ecuaţii:

(1) $CO + O_2 \longrightarrow CO_2$
(2) $Zn + O_2 \longrightarrow ZnO$

Scanned with OKEN Scanner

(3) $P_4 + S_8 \longrightarrow P_2S_5$

(4) $HgO \longrightarrow Hg + O_2$

(5) $C_2H_6 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$

Răspuns

(1) $2\ CO + O_2 = 2\ CO_2$

(2) $2\ Zn + O_2 = 2\ ZnO$

(3) $4\ P_4 + 5\ S_8 = 8\ P_2S_5$

(4) $2\ HgO = 2\ Hg + O_2$

(5) $C_2H_6 + 3\frac{1}{2}\ O_2 = 2\ CO_2 + 3\ H_2O$

7. Ecuația pentru arderea aluminiului în aer este:

$$2\ Al + 1\frac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow Al_2O_3$$

(1) Cîți moli de oxigen sînt necesari pentru a reacționa cu 0,25 moli de aluminiu?
(2) Cîte grame de Al_2O_3 se formează din 0,25 moli de Al?
(3) Să presupunem că reacționează un mol de Al și un mol de O_2. Care reactant rămîne neconsumat? Cîți moli?

Răspuns

(1) Doi moli de Al au nevoie de 1,5 moli O_2.
1 mol de Al are nevoie de $1,5/2 = 0,75$ moli.
0,25 moli de Al au nevoie de $0,75/4 = 0,187$ moli O_2.
(2) Un mol de Al_2O_3 cîntărește 102 g
$102\ g \times 0,25/2 = 12,8\ g\ Al_2O_3$
(3) Rămîne oxigen: 1/4 moli.

8. Se dă ecuația:

$$nA + mB \rightleftharpoons xC + Q\ \text{kcal}$$

în care A, B și C sînt, fiecare din ei, o substanță pură în stare gazoasă.
(1) Această ecuație ilustrează o „schimbare de fază" sau o „transformare chimică"? Explicați.
(2) Este obligatoriu ca $n + m = x$? Explicați.
(3) Să presupunem că masa molară a lui A ar fi 24 și a lui C, 72. Exprimați în funcție de n și x numărul de moli de A necesari pentru a forma 100 g de C.

Răspuns

(1) Ecuația reprezintă o „transformare chimică". Remarcați că fiecare substanță se găsește în fază gazoasă. Deoarece C reprezintă o specie nouă, ecuația reprezintă o transformare chimică.

Scanned with OKEN Scanner

(2) Nu. O ecuație conservă întotdeauna atomii, dar nu în mod obligatoriu și moleculele. Deoarece nu cunoaștem compoziția lui A, B și C, nu este obligatoriu ca $n + m$ să fie egal cu x.

(3) Moli de $A = \left(\frac{100\text{ g}}{72\text{ g/mol } C}\right) \times \left(\frac{n\text{ moli } A}{x\text{ moli } C}\right) = \frac{100\ n}{72\ x}$

9. Să considerăm ecuația $4\ D + 3\ E \rightleftharpoons D_4E_3$.

(1) Să presupunem că într-o reacție s-au format 0,1 moli de D_4E_3. Care este numărul *total* de moli de D și E consumați?

(2) Să presupunem că 1,2 moli de E reacționează total cu D. Care este numărul *total* de moli în reacție?

Răspuns

(1) 0,7 moli.

(2) $4/3\ D + E = 1/3\ D_4E_3$. Așadar, 1,2 E au nevoie de (4/3)(1,2) moli de D și formează (1/3) (1,2) moli de D_4E_3. Numărul total de moli este $1{,}2 + 1{,}6 + 0{,}4 = 3{,}2$.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 4

STAREA GAZOASĂ

SCOP ȘI METODĂ

În primele trei paragrafe din acest capitol se discută unele regularități ale comportării gazelor. Se face acest lucru cu scopul de a consolida modelul de particule al gazelor, de a introduce noțiunea de presiune parțială și de a defini temperatura absolută. După ce s-au stabilit corelările dintre temperatură, energie cinetică și viteza particulelor, mai avem doar un pas pînă la distribuția vitezelor.

Aceste noțiuni sînt importante, atît în cadrul acestui capitol pentru a înțelege comportarea gazelor, cît și după aceea, pentru a înțelege comportarea lichidelor, vitezele de reacție și echilibrele. Și aici, ca și în capitolele anterioare, nu se prezintă formulele specifice ale „legilor gazelor". Se pleacă de la ideea că un elev care a înțeles principiul de bază extrem de simplu al scării temperaturii absolute nu va avea dificultăți în a face o corecție de temperatură. Inversul nu este însă întotdeauna adevărat.

REZUMAT

Se folosește relația P—V pentru a introduce noțiunea de presiune parțială (4—1). Presiunea totală a unui gaz depinde de *numărul* de particule și nu de natura lor. Fiecare gaz dintr-un amestec contribuie independent și proporțional cu numărul de molecule prezente.

Datele experimentale referitoare la volumul unui gaz în funcție de temperatură prezintă o nouă regularitate și conduc la temperatura absolută (4—2).

Se dovedește că între presiune și temperatură există o anumită corelație (4—3) și se ajunge la semnificația temperaturii (4—4) ca energie cinetică medie în mișcarea de translație a moleculelor.

Se trece pe scurt în revistă teoria cinetică (4—5) și se descrie o metodă de măsurare a vitezei moleculare (4—6). De aici rezultă curba de distribuție a vitezei moleculelor și variația sa cu temperatura. Se folosește volumul molar (4—7) pentru a demonstra că, la scară moleculară, particulele de gaz sînt foarte depărtate unele de altele.

NOȚIUNI NOI

1. Relațiile V—T și P—T.
2. Presiunea parțială: fiecare gaz dintr-un amestec contribuie independent la presiunea totală.
3. Relația dintre temperatura gazelor și energia cinetică a moleculelor.
4. Zero absolut.
5. Distribuția vitezelor moleculare.

Scanned with OKEN Scanner

Timp sugerat — 8 zile

Paragraful din text	Tema şi alte lucrări	Exerciţii	Probleme		
			Uşoare	Medii	Grele
	Exp. 10. Relaţia temperatură-volum aplicată la aer				
4—1	$P-V$	1, 2		3, 4, 6	7, 8, 28, 29
4—2	$V-T$ Nota 1	3	1, 12	2, 11, 14	18
	Demonstraţia 10. Mişcarea moleculară				
4—3	$P-T$		24—27	17, 31	19, 20, 30
	Demonstraţia 11. Relaţia presiune-temperatură				
4—4	Semnificaţia temperaturii	4	10	21	22
4—5	Teoria cinetică		5, 9		
4—6	Vitezele moleculare				
	Demonstraţia 12. Viteza de difuziune creşte cu temperatura				
4—7	Volumul molar	5	13	15, 16	23
	Demonstraţia 15. Schimbarea de fază lichid-gaz				
4—8	Recapitulare				

Nota 1. Exp. 11 (reacţia magneziului cu acidul clorhidric) poate fi făcută oricînd după paragraful 4—1. Demonstraţiile 13 şi 14 sînt legate de această experienţă.

TRATARE

Urmează

Exp. 10. RELAŢIA TEMPERATURĂ—VOLUM APLICATĂ LA AER

4—1. Regularitatea presiune-volum

Se foloseşte relaţia P—V găsită în Capitolul 2 pentru a introduce noţiunea de presiune parţială. Modelul cinetic al gazelor constituite din particule uşurează înţelegerea presiunii parţiale. Raţionamentul se face astfel: dovezile experimentale arată că în amestecurile de gaze presiunea totală este egală cu suma presiunilor individuale ale fiecărei componente gazoase. Presiunea produsă de fiecare componentă din amestec este proporţională cu numărul de particule din acea componentă. Aşadar, raportul dintre numărul de molecule din componenta respectivă şi numărul real total de molecule prezente dă fracţia de presiune produsă de componenta dată.

Demonstraţia 10 se poate face acum sau în paragraful următor.

Scanned with OKEN Scanner

4 —2. Regularitatea volum-temperatură

Efectul variațiilor de temperatură asupra volumului gazelor și crearea, în consecință, a unei scări de temperatură absolută, poate fi demonstrată cel mai bine folosind un anumit procedeu cum este cel prezentat în acest paragraf din Manual.

Curba rezultată poate fi apoi extrapolată pentru a arăta că zero absolut se află în jur de —273°C. Este bine venită aici o comparație între scările temperaturilor absolute (Kelvin) și Celsius. (Nu pierdeți timpul cu transformările Celsius-Fahrenheit). Comparați unele puncte de referință standard pe cele două scări. Elevul va învăța să transforme °C în K și invers.

Observați că în Tabelul 4-1 din Manual se dă volumul la cinci temperaturi diferite. Este momentul de a insista asupra faptului că valoarea 22,4 l/mol *nu* este o constantă fundamentală. Ea reprezintă doar volumul unei anumite cantități de gaz în condiții arbitrar alese (temperatură și presiune normală).

Urmează
Demonstrația 10. MIȘCAREA MOLECULARĂ

---

4 —3. Regularitatea presiune-temperatură

Cele două paragrafe anterioare au arătat că P este corelat cu V, iar V este corelat cu T. Nu este deci surprinzător ca și P să fie corelat cu T. În acest paragraf se verifică această relație.

Urmează
Demonstrația 11. RELAȚIA PRESIUNE-TEMPERATURĂ

---

4 —4. Semnificația temperaturii

Prima noțiune din acest paragraf se ocupă cu modul de funcționare a termometrului. Puteți începe lecția cu această întrebare. Răspunsul cel mai uzual va fi: „căldura curge de la obiectul cald la cel rece". O nouă întrebare despre cum se produce această curgere vă va permite să folosiți și modelul cinetic. Majoritatea elevilor nu se gîndesc la mișcarea moleculelor existente în toate substanțele din jurul lor. Este foarte bine să insistați asupra acestui lucru.

Din acest paragraf elevul va rămîne și cu ideea că temperatura unui gaz este o măsură a energiei cinetice medii a moleculelor sale. Înseamnă, așadar, că moleculele tuturor gazelor la aceeași temperatură trebuie să aibă aceeași energie cinetică medie. Pentru ca acest lucru să fie posibil înseamnă că moleculele mai ușoare ale unui gaz, cu masă molară mai mică, se mișcă mai rapid, iar moleculele mai grele ale altui gaz, cu masă molară mai mare, trebuie să se miște mai lent pentru ca „apăsarea" sau forța pe unitatea de suprafață (presiunea) să fie aceeași la fiecare gaz. Acestea sînt ilustrate în exercițiul 4—4 și în Tabelul 4—3.

Scanned with OKEN Scanner

4—5. Teoria cinetică a gazelor

4—6. Vitezele moleculare

În acest paragraf se prezintă dovada experimentală a distribuției energiei cinetice a moleculelor. Importante sînt principiile experimentale și nu detaliile de aparatură. Rezultatul la care se ajunge în Fig. 4—8 din Manual *este vital.* La fel de esențială este variația acestei distribuții cu temperatura (Fig. 4—10 din Manual). Verificați dacă elevii au înțeles bine ceea ce reprezintă acea curbă. Ei trebuie să știe mai ales că variații relativ mici ale temperaturii produc variații mari ale fracției de molecule cu energie ridicată. Vom aplica aceste cunoștințe în Capitolul 12 pentru a explica vitezele de reacție.

Numărul de ciocniri pe care le suferă o singură moleculă într-o secundă, de aproximativ 10^9, adică un miliard, este dedus din teoria cinetică prin intermediul „drumului liber mediu". Toate manualele de chimie fizică cuprind metoda de calcul, iar unii elevi cu înclinații matematice se pot distra făcînd calculele.

Urmează

Demonstrația 12. VITEZA DE DIFUZIUNE CREȘTE CU TEMPERATURA

4—7. Volumul molar

Volumele relativ mari ocupate de substanțe în fază gazoasă sînt prezentate elevului comparînd densitatea amoniacului în cele trei stări fizice. Se calculează volumul relativ ocupat de un mol de amoniac în fiecare stare. Raportul dintre volumul de gaz și volumul de lichid al unei aceleiași mase este aproximativ 1000/1. Scoateți în evidență că variațiile de volum și de densitate care însoțesc variațiile de temperatură și de presiune sînt foarte mici la solide și lichide în comparație cu variațiile stabilite la gaze. De fapt modelul cinetic este un model „bun", în parte și datorită distanței mari dintre molecule, ceea ce este reflectat de acest raport de volume.

Un model care tratează moleculele de gaz ca sfere ideale, dure, perfect elastice, supunîndu-se legilor fizice pentru asemenea sisteme este extrem de util. Trebuie reamintit elevilor că utilitatea sa rezultă din succesul în explicarea comportării multor gaze pe un domeniu larg de temperaturi și presiuni. Majoritatea gazelor se comportă în concordanță cu acest model la presiuni scăzute și atunci cînd nu se află în apropiere de temperaturile lor de fierbere. Referiți-vă la materialul prezentat în paragraful *Discutarea principiilor de bază* pentru o tratare mai aprofundată a factorilor de corecție care trebuie aplicați la sistemele care se abat de la „idealitate", adică la sistemele care nu se supun suficient prezicerilor bazate pe acest model.

Se poate folosi problema 4—16 pentru a scoate în evidență un alt fapt despre volumele molare. Cele mai multe solide sînt mai dense decît aceeași substanță în stare lichidă. Gheața este una din *puținele* excepții dar este atît de cunoscută încît elevul ar putea să se înșele. Puteți face „cuburi" de alcool *t*-butilic în cuve de plastic la frigider (p.t. 21°C) sau să folosiți zăpadă carbonică și forme din folie de aluminiu pentru a îngheța benzenul. Această demonstrație,

Scanned with OKEN Scanner

cît și rezultatul problemei 4—16 vor convinge pe elevi. Structura gheței este neobișnuită din cauza aranjamentului legăturilor de hidrogen. Aceste lucruri vor fi discutate în Capitolul 10, p. 201 și în Capitolul 17, p. 369 din Manual.

Urmează
Demonstrația 15. SCHIMBAREA DE FAZĂ LICHID-GAZ

4—8. Recapitulare

Ați putea poate să faceți mai vie prezentarea proprietăților gazelor din Tabelul 4—5 (Manual, p. 84) făcîndu-l pe elev să-și închipuie că el este o moleculă dintr-un gaz. Dacă un elev ar fi o moleculă de N_2 de 1,5 m (de 3,75 miliarde de ori mai mare decît o moleculă reală de N_2) din aer atunci într-o zi obișnuită:

— va parcurge în medie 2000 km/oră;
— se va găsi la 12 m de cel mai apropiat vecin;
— va parcurge 350 m între ciocniri;
— se va ciocni cu o altă „moleculă" la fiecare 0,7 secunde.

Notă. În acest exemplu s-a extins scara de distanță dar nu și cea de timp.

DISCUTAREA PRINCIPIILOR DE BAZĂ

Scopul pe care ni l-am propus în general în acest capitol este de a întări încrederea elevului în modelele științifice demonstrînd cît de util poate fi un model bine ales. De aceea, elevul trebuie făcut să înțeleagă cum se explică comportarea gazelor prin teoria cinetică. Acest mod de tratare are mai multe avantaje:

1. Urmează modul de tratare a cursului, scoțînd în evidență modelele și procesul de deducție științifică.
2. Oferă o metodă de rezolvare a problemelor legate de comportarea gazelor bazată pe înțelegerea fenomenului și nu pe rezolvarea mecanică a unor ecuații algebrice.
3. Introduce o serie de noțiuni noi, folosite acum și mai tîrziu — temperatura absolută, distribuția energiei particulelor (energia medie este legată de temperatură) și presiunea parțială.

Materialul care urmează se referă la următoarele probleme:

Modelele științifice
Ecuația energiei cinetice
Constanta gazelor, R
Energia cinetică și temperatura absolută
Gazele reale
Condiții critice

Aceste paragrafe discută unele din cele mai complexe aspecte ale comportării gazelor. Poate că nu doriți să discutați în detaliu toate aceste probleme în lecțiile dumneavoastră. Pentru elevii curioși puteți face un rezumat cuprinzător cu explicațiile necesare la întrebările pe care le vor pune.

Scanned with OKEN Scanner

Modelele științifice

Cercetările noastre științifice reprezintă căutarea unor regularități. Căutăm să înțelegem aceste regularități construind modele ale materiei pe baza cărora se pot prezice apoi diversele regularități. Un asemenea model se bazează, cel puțin la început, pe un anumit sistem cu care sîntem familiarizați și a cărui comportare ne este clară. Totuși, deseori modelul trebuie total modificat, astfel încît nu se mai aseamănă decît foarte puțin cu modelele cunoscute și bine înțelese. Deseori modelul se reduce la o serie de ecuații complexe. Dar, pentru a rămîne util, modelul trebuie să prezică cît mai exact comportarea experimentală; acesta este testul pe care trebuie să-l treacă toate modelele.

Dintre cele trei stări ale materiei, starea gazoasă este cel mai bine înțeleasă. În Capitolul 2 s-a folosit teoria cinetică moleculară pentru a explica presiunea gazelor. În prezentul capitol se dezvoltă aplicarea teoriei pentru a explica multe alte proprietăți ale gazelor. Este un prilej excelent pentru a întări încrederea elevului în posibilitățile oferite de modelele științifice.

Ecuația energiei cinetice

În Capitolul 4, presiunea exercitată de un gaz s-a explicat în funcție de numărul de molecule, n, de masa lor, m, și de viteza lor medie, v. „Viteza medie" se calculează corect făcînd pătratul fiecărei viteze în parte, făcînd apoi media și extrăgînd rădăcina pătrată. Aceasta se numește viteza medie pătratică și este mai mare (cu 8%) decît media simplă. Folosiți doar termenul de „viteză medie", fără alte specificații. Se poate demonstra că numărul de ciocniri pe secundă între o moleculă și peretele unui vas de formă cubică cu latura d este $v/2d$. În cazul unui număr mare de molecule, în medie doar o treime dintre ele va bombarda un anumit perete și deci numărul total de ciocniri cu peretele va fi egal cu $nv/6d$. De fiecare dată cînd o moleculă lovește peretele și sare înapoi, ea trebuie să-și schimbe direcția; deci schimbarea totală a momentului este $2mv$. Înmulțind $2mv$ cu numărul de ciocniri pe unitatea de timp, rezultă următoarea ecuație pentru forța exercitată de gaz:

$$F = (nv/6d) \times 2mv = \frac{nmv^2}{3d} \qquad (1)$$

Deoarece presiunea este forța pe unitatea de suprafață (d^2), ecuația (1) devine:

$$P = F/A = \frac{nmv^2}{3d^3} \qquad (2)$$

Deoarece d^3 definește un volum, ecuația (2) se scrie de obicei:

$$PV = 1/3\ nmv^2 \qquad (3)$$

care dă presiunea înmulțită cu volumul în funcție de proprietățile mecanice ale modelului. Succesul acestei ecuații reprezintă un test riguros al valabilității modelului.

Dacă luăm în considerare un mol de gaz, $n = N$. În acest caz Nm (numărul de molecule înmulțit cu masa unei molecule) este M, masa molară a gazului. Ecuația (3) poate fi scrisă atunci (punînd $1/3 = 2/3 \times 1/2$):

$$PV = 2/3 \times 1/2\ Mv^2 \qquad (4)$$

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea $1/2\ Mv^2$ a fost definită ca energie cinetică (Paragraful 4-4 din Manual) și deci ecuația (4) se poate scrie:

$$2/3 \times 1/2\ Mv^2 = 2/3\ E_c \tag{5}$$

Însă energia cinetică este corelată cu temperatura absolută:

$$1/2\ Mv^2 = cT \tag{5.1}$$

Constanta c se poate exprima ca $3/2\ R$. Simbolul R se numește constanta gazelor. Înlocuind obținem pentru un mol

$$PV = RT$$

sau

$$\frac{PV}{T} = R \tag{6}$$

Constanta gazelor, R

Ecuația (6) se numește legea gazelor perfecte, iar valoarea constantă a raportului reprezintă o altă verificare a valabilității modelului nostru cinetic molecular. S-au calculat unele raporturi pentru un mol de diverse gaze, iar rezultatele sînt redate în Tabelul 4-1.

TABELUL 4-1

Valorile constantei molare a gazelor a unor gaze la 1 atm și 0°C

Gaz	R (litri-atm moli^{-1} grade^{-1})	Gaz	R (litri-atm moli^{-1} grade^{-1})
H_2	0,08213	CH_4	0,08187
He	0,08211	CO_2	0,08152
Gazul „perfect"	0,08206	HCl	0,08146
N_2	0,08203	NH_3	0,08090
CO	0,08203	Cl_2	0,08079
O_2	0,08200	SO_2	0,08015

Deși valorile nu sînt constante, ele sînt suficient de apropiate de „valoarea ideală" pentru a ne convinge că modelul nostru cinetic molecular este un model „bun". Prezicerile sale concordă bine cu valorile experimentale. Constanta unui gaz ideal (adică gazul definit de modelul cinetic molecular) este 0,08206 litri.atm.mol^{-1}.grad^{-1}. Ea poate fi exprimată și în alte unități.

Constantele experimentale ale tuturor gazelor menționate, cu excepția H_2 și He, sînt mai mici decît constanta gazului ideal, iar constantele gazelor H_2, He, N_2, CO și O_2 sînt apropiate de valoarea constantei gazului ideal. Discuția anterioară a arătat unele limitări ale modelului nostru, dar, așa cum vom vedea, aceste limitări nu-i reduc utilitatea. Dimpotrivă, ele ne pot ajuta să ne îmbogățim cunoștințele despre gazele reale.

Scanned with OKEN Scanner

Energia cinetică și temperatura absolută

Efectul temperaturii asupra presiunii unui gaz conținut într-un volum constant a fost studiat încă din 1703. La o creștere cu ceea ce numim un grad Celsius peste 0°C presiunea gazului crește cu 1/273 din presiunea sa la 0°C. Aceste observații pot fi rezumate prin ecuația

$$P = P_0 + \frac{1}{273} P_0 t \tag{7}$$

în care P este presiunea gazului, P_0 este presiunea sa la 0°C și t este temperatura pe scara Celsius. Rearanjînd ecuația (7) în raport cu t, rezultă

$$t = 273 \frac{P}{P_0} - 273 \tag{8}$$

Dacă se presupune că ecuația (8) este valabilă la orice temperatură s-ar putea prevedea că presiunea gazului va deveni 0 la 273° sub 0°C. Referindu-ne la modelul nostru cinetic molecular, ar însemna că mișcarea particulelor a încetat complet — că ele sînt complet înghețate. Această stare de repaos total este ceea ce s-a denumit în Manual ca valoarea de zero absolut a temperaturii.

Din aceste discuții reiese că temperatura unui gaz depinde de mișcarea sa moleculară. Energia cinetică totală a unui gaz a fost definită ca $1/2\ Mv^2$. Deoarece masa nu se poate modifica cu temperatura, trebuie ca v^2 să determine temperatura unui gaz. Din acest motiv interpretăm temperatura absolută ca o măsură a pătratului vitezei medii a moleculelor unui gaz sau a energiei lor cinetice medii.

Gazele reale

Valorile constantei gazelor pentru gazele reale, date în Tabelul 4-1, arată că anumite gaze, cum ar fi CO_2, HCl, NH_3, Cl_2 și SO_2 se abat considerabil de la comportarea ideală. Deși ecuația (6) prezice că produsul PV va fi constant la o temperatură dată, se constată că el variază cu presiunea, așa cum se arată în Fig. 4-1.

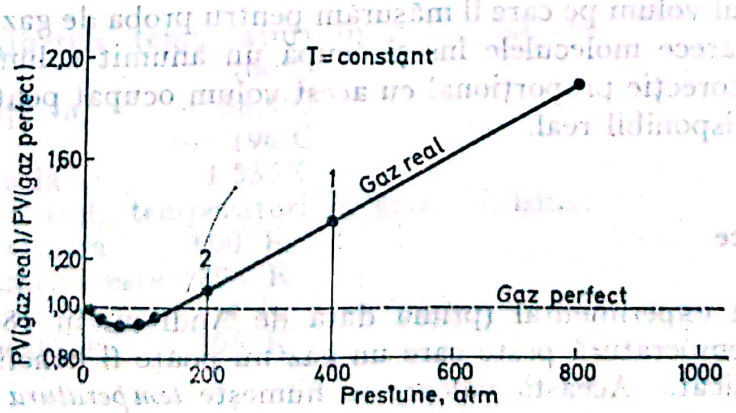


Fig. 4-1. Variația produsului PV cu presiunea

Examinînd Figura 4-1 se vede că atunci cînd gazul își mărește volumul prin reducerea presiunii de la 400 atm la 200 atm, produsul său PV scade

Scanned with OKEN Scanner

(adică $P_1V_1 > P_2V_2$). Am arătat în discuția anterioară și mai ales prin ecuația (4) că produsul PV măsoară energia cinetică sau energia calorică a unui gaz.

Cînd un gaz se destinde temperatura sa se modifică de obicei. Acest efect a fost observat în 1852 de J.P. Joule și W. Thomson și de aceea se numește efectul Joule-Thomson. Modificarea de temperatură observată este rezultatul a doi factori: separarea moleculelor împotriva forțelor de atracție și destinderea gazului produsă de ciocniri și forțe de repulsie. În funcție de mărimea celor două efecte, însumarea lor poate duce fie la un cîștig, fie la o pierdere de energie. Deoarece, în mod obișnuit, experiența se efectuează în condiții adiabatice (nu se furnizează și nu se pierde căldură) temperatura poate crește sau scădea.

Majoritatea gazelor, dacă nu sînt prea mult comprimate sau încălzite se vor prezenta un efect global de răcire la destindere. Hidrogenul și heliul vor încălzi însă prin destindere la temperatura camerei. Deoarece curbele de tipul celor prezentate în Figura 4-1 variază cu temperatura, vor fi greu de prezis condițiile în care un gaz va trece de la răcire la încălzire.

Scăderea de energie pe care o suferă în general un gaz la destindere trebuie să fie corelată cu un anumit lucru mecanic efectuat de gaz. Aparent acesta este lucrul necesar pentru a învinge forțele de atracție care sînt, în parte, răspunzătoare de abaterea constantei gazului respectiv de la valoarea ideală. Ele se numesc forțe van der Waals, după numele unuia dintre primii cercetători care le-au studiat în mod sistematic. În urma cercetărilor sale detaliate, van der Waals a propus o ecuație care reflectă proprietățile gazelor reale la presiuni relativ mari, mult mai bine decît ecuația (6) a gazelor ideale. Ecuația van der Waals pentru un mol de gaz este:

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT \qquad (9)$$

Aici a/V^2 este un factor de corecție pentru forțele de atracție exercitate de molecule, iar b este un factor de corecție pentru volumul real ocupat de molecule. Factorii de corecție pot fi interpretați în modul următor. Forța reală cu care o moleculă lovește peretele vasului (și deci presiunea pe care o măsurăm) este mai mică pentru că molecula care se lovește este „reținută" prin forțe de atracție van der Waals. De aceea adăugăm o corecție la presiunea observată pentru a aproxima presiunea ideală. Pe de altă parte, moleculele nu dispun de întregul volum pe care îl măsurăm pentru proba de gaz (adică volumul vasului). Deoarece moleculele înseși ocupă un anumit volum, trebuie scăzut un factor de corecție proporțional cu acest volum ocupat pentru a ne apropia de volumul disponibil real.

Condiții critice

S-a găsit experimental (prima dată de Andrews în 1869 pentru CO_2) că există o temperatură peste care un gaz nu poate fi lichefiat indiferent de presiunea aplicată. Această valoare se numește *temperatura critică*, iar *presiunea critică* este presiunea minimă necesară pentru a produce lichefierea la această temperatură. Deseori, determinarea acestor condiții se face observînd cum suprafața dintre faze devine mai confuză și dispare, deoarece la punctul critic lichidul și gazul nu se mai pot distinge.

Scanned with OKEN Scanner

RĂSPUNSURI LA EXERCIȚII ȘI PROBLEME

Exercițiul 4-1

În experiența II reprezentată în Figura 4-1, porniți de la o presiune de oxigen de 2 atm și o presiune de azot de 1 atm. Care va fi presiunea parțială a fiecărui gaz după ce s-a deschis robinetul? Care va fi presiunea finală a gazului?

Răspuns

Cele două gaze se vor destinde fiecare în celălalt vas ca și cum vasele ar fi goale. Noul volum disponibil pentru fiecare gaz se dublează și deci presiunea fiecăruia va fi jumătate din valoarea inițială.

$p_{O_2} = 1$ atm $\qquad p_{N_2} = 0{,}5$ atm

Deci

$P_{total} = p_{O_2} + p_{N_2} = 1 + 0{,}5 = 1{,}5$ atm

Exercițiul 4-2

Să presupunem că vasul care conține O_2 are un volum de două ori mai mare decît vasul care conține N_2. Dacă fiecare gaz se găsește inițial la o presiune de 1 atm, care este presiunea parțială finală a fiecărui gaz după ce s-a deschis robinetul? Care este presiunea totală în final?

Răspuns

Volumul oxigenului gazos a crescut de la 2 unități la 3 unități. Presiunea oxigenului trebuie să scadă la 2/3. Volumul azotului gazos a crescut de la 1 unitate la 3 unități. Presiunea azotului trebuie să scadă la 1/3.

$p_{O_2} = 2/3$ atm $\qquad p_{N_2} = 1/3$ atm $\qquad P_{total} = 1$ atm

Exercițiul 4-3

Exprimați următoarele temperaturi în grade Kelvin:

Apa fierbe la	100°C
Mercurul îngheață la	— 38,9°C
Azotul fierbe la	— 196°C
Fierul se topește la	1 535°C

Exprimați următoarele temperaturi în grade Celsius:

Plumbul se topește la	600 K
Temperatura camerei este	298 K
Heliul fierbe la	4 K
Amoniacul îngheață la	195 K

Răspuns

Temperatura de fierbere a H_2O	373 K
înghețare a Hg	234 K

Scanned with OKEN Scanner

fierbere a N_2	77 K
topire a Fe	1808 K
topire a Pb	327°C
camerei	25°C
fierbere a He	— 269°C
înghețare a NH_3	— 78°C

Exercițiul 4-4

La o temperatură dată, media energiei cinetice de translație, Ec_{trans}, a moleculelor în două gaze diferite va fi aceeași. Cele două gaze fiind NH_3 și HCl, explicați de ce moleculele de NH_3 vor avea în medie viteze mai mari decît moleculele de HCl.

Răspuns

$Ec_{trans} = 1/2\ mv^2$

putem deci scrie

$(1/2\ mv^2)_{NH_3} = (1/2\ mv^2)_{HCl}$

Masele moleculelor individuale sînt egale cu masa molară împărțită cu numărul lui Avogadro. Masele molare sînt: $NH_3 = 17$ g, $HCl = 36{,}5$ g

$1/2(17/6 \times 10^{23})\ v^2_{NH_3} = 1/2(36{,}5/6 \times 10^{23}) v^2_{HCl}$

$v^2_{NH_3} = (36{,}5/17) v^2_{HCl}$

$v_{NH_3} = \sqrt{36{,}5/17}\ v_{HCl}$

Factorul $\sqrt{36{,}5/17}$ este ceva mai mare ca $\sqrt{2}$; rădăcina sa pătrată va fi mai mare ca 1. Viteza moleculelor de NH_3 este mai mare (cu $\sqrt{36{,}5/17}$) decît a moleculelor de HCl.

Exercițiul 4-5

Explicați observația experimentală că difuziunea are loc mult mai rapid într-un gaz decît într-un solid sau într-un lichid.

Răspuns

Moleculele de gaz se găsesc la distanțe mult mai mari unele de altele. De aceea, ele parcurg un drum mai mare între două ciocniri și, deci, difuziunea se produce mai rapid. Observați că la temperaturi egale, particulele de gaz *nu* se deplasează mai rapid decît cele ale aceleiași substanțe lichide. Ele sînt doar mai puțin împiedicate de alte molecule.

Problema 1

Care este masa molară a unui gaz dacă 1,00 litru de gaz cîntărește 2,00 g la 0°C și o presiune de 1 atm?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

La 0°C și 1 atm un mol de gaz ideal ocupă 22,4 litri.

Deci

$$2{,}00\ \frac{g}{l} \times 22{,}4\ \frac{l}{mol} = 44{,}8\ \frac{g}{mol}$$

Problema 2

Dioxidul de sulf gazos se combină cu oxigenul formînd trioxid de sulf gazos. Ce valoare credeți că va avea fiecare din următoarele raporturi?

(a) $\dfrac{\text{număr de molecule de } SO_3 \text{ formate}}{\text{număr de molecule de } O_2 \text{ consumate}}$

(b) $\dfrac{\text{volumul } SO_3 \text{ gazos format}}{\text{volumul } O_2 \text{ gazos consumat}}$

Răspuns

$$2\ SO_2 + O_2 = 2\ SO_3$$

(a) Doi. Ecuația echilibrată arată că se formează două molecule de SO_3 pentru o moleculă de oxigen consumată.

(b) Doi. Deoarece volume egale conțin numere egale de molecule, se vor forma două volume de SO_3 din fiecare volum de oxigen consumat.

Problema 3

Oxigenul comprimat se livrează la o presiune de 130 atm în cilindri de oțel cu volume de 40 litri.

(a) Cîți moli de oxigen se găsesc într-un asemenea cilindru?

(b) Cîte kilograme de oxigen se găsesc într-un cilindru?

Răspuns

Un volum de 40 litri la 130 atm se va mări cu un factor 130/1 dacă s-ar reduce presiunea la 1 atm. De aceea, cilindrul conține o cantitate de oxigen care ar ocupa la 1 atm un volum de

$$130/1 \times 40 = 5{,}2 \times 10^3 \text{ litri.}$$

(a) Deoarece un mol ocupă 24,5 litri la temperatura camerei și o atm., cilindrul conține

$$\frac{5{,}2 \times 10^3\ l}{24{,}5\ l/mol} = 2{,}1 \times 10^2 \text{ moli}$$

(b) Masa de oxigen $= (2{,}1 \times 10^2 \text{ moli}) \times (32{,}0\ g/mol) = 6{,}7 \times 10^3\ g$ sau aprox. 7 kg

Scanned with OKEN Scanner

Problema 4

O probă de 1,5 litri aer uscat într-un cilindru exercită o presiune de 3,00 atm la o temperatură de 25°C. Fără a se modifica temperatura, un piston este mișcat în cilindru pînă cînd presiunea din cilindru se reduce la 1,00 atm. Care este volumul gazului?

Răspuns

Cantitatea de gaz este constantă și temperatura este și ea constantă; deci se va aplica regularitatea:
PV = constant
Dacă presiunea scade cu un factor egal cu trei (3,00 atm/1,00 atm), volumul va crește cu același factor.

$$\text{Volumul final} = \left(\frac{3,00}{1,00}\right) \times 1,50 \text{ l} = 4,50 \text{ litri}$$

Problema 5

Să presupunem că presiunea totală dintr-un pneu de automobil este 2 kg/cm² și că vrem să mărim presiunea la 3 kg/cm². Ce modificare a cantității de aer din pneu trebuie să se producă? Presupunem că temperatura și volumul pneului rămîn constante.

Răspuns

Presiunea este mărită cu un factor 3/2. Deoarece volumul și temperatura rămîn constante, numărul de moli de gaz din pneu trebuie mărit cu același factor.

Problema 6

Un elev colectează un volum de hidrogen sub apă. El stabilește că în tubul colector se găsesc $2,00 \times 10^{-3}$ moli hidrogen și $6,0 \times 10^{-5}$ moli vapori de apă. Dacă presiunea totală din interiorul tubului colector este 760 mm Hg, care este presiunea parțială a fiecărui gaz?

Răspuns

Moli H_2 = 0,00200
Moli H_2O = 0,00006
Total = 0,00206
Presiunea parțială = fracția molară × presiunea totală

$$\text{Presiunea parțială a } H_2 = \frac{0,00200}{0,00206} \times 760 \text{ mm Hg} = 738 \text{ mm Hg}$$

$$\text{Presiunea parțială a } H_2O = \frac{0,00006}{0,00206} \times 760 \text{ mm Hg} = 22 \text{ mm Hg}$$

Scanned with OKEN Scanner

Problema 7

O probă de azot se colectează sub apă la 18,5°C. Presiunea de vapori a apei la 18,5°C este 16 mm Hg. Care sînt presiunile parţiale ale azotului şi vaporilor de apă, dacă presiunea totală este 756 mm Hg?

Răspuns

Presiunea parţială a apei este egală cu presiunea de vapori, 16 mm Hg. Diferenţa (756—16 = 740 mm Hg) reprezintă presiunea parţială a azotului.

Problema 8

Un cilindru conţine azot gazos şi o cantitate mică de apă lichidă la temperatura de 25°C (presiunea de vapori a apei la 25°C este 23,8 mm Hg). Presiunea totală este 600,0 mm Hg. Un piston este împins în cilindru pînă cînd volumul ajunge la jumătate. Care este presiunea totală finală?

Răspuns

Iniţial, presiunea totală este 600,0 mm Hg. Presiunea parţială a apei este 23,8 mm Hg. Deci, presiunea parţială a azotului este

$$600{,}0 - 23.8 = 576{,}2 \text{ mm Hg}$$

Cînd volumul se reduce la jumătate, presiunea parţială a azotului se dublează (PV = constant) rezultînd 1152,4 mm Hg. Presiunea parţială a apei însă rămîne egală cu presiunea sa de vapori, 23,8 mm Hg. Deci presiunea finală este

$$1152{,}4 + 23{,}8 = 1176{,}2 \text{ mm Hg}$$

Problema 9

Cum se va modifica presiunea unui pneu de automobil într-o zi călduroasă? Formulaţi răspunsul pe baza teoriei cinetice.

Răspuns

Deoarece creşte temperatura moleculelor de aer, va creşte şi energia cinetică. Dat fiind că volumul unui pneu rămîne practic constant, viteza mărită a moleculelor de aer va provoca mai multe ciocniri cu pereţii pneului în unitatea de timp, iar forţa exercitată la o ciocnire va fi mai mare. Astfel, presiunea va creşte.

Problema 10

Două vase de sticlă au acelaşi volum. Unul este umplut cu hidrogen gazos, celălalt cu dioxid de carbon gazos. Ambele vase au aceeaşi temperatură şi presiune.

(a) Comparaţi numărul de moli din cele două gaze.
(b) Comparaţi numărul de molecule din cele două gaze.

Scanned with OKEN Scanner

(c) Comparați numărul de grame din cele două gaze.
(d) Se mărește temperatura vasului care conține hidrogen gazos. Comparați acum presiunea, volumul, numărul de moli și energia cinetică moleculară medie.

Răspuns

(a) Egal (legea lui Avogadro)
(b) Egal (legea lui Avogadro)
(c) Masele se află într-un raport egal cu acela al maselor molare. CO_2 este mai greu cu $44{,}0/2{,}02 = 21{,}8$ ori.
(d) (i) Vasul cu hidrogen are o presiune mai mare.
(ii) Volumele rămîn aceleași.
(iii) Numărul de moli rămîne egal deoarece vasele sînt închise.
(iv) Energia cinetică medie a moleculelor de hidrogen va fi mai mare deoarece temperatura este mai ridicată.

Problema 11

De ce este mai bine să exprimăm toate temperaturile în grade Kelvin atunci cînd rezolvăm probleme care se ocupă cu relații între gaze?

Răspuns

Pentru determinarea modificărilor de volum (sau presiune) provocate de temperatură se pot folosi atît °C, cît și K. Totuși este mult mai simplu dacă folosim scara Kelvin, deoarece variația volumului este direct proporțională în acest caz.

Problema 12

Temperaturile de fierbere și de congelare ale unor lichide sînt date mai jos. Exprimați aceste temperaturi în scara temperaturii absolute.

Heliu lichid	temperatura de fierbere	— 269°C
Hidrogen lichid	temperatura de congelare	— 259°C
Hidrogen lichid	temperatura de fierbere	— 253°C
Azot lichid	temperatura de congelare	— 210°C
Azot lichid	temperatura de fierbere	— 196°C
Oxigen lichid	temperatura de congelare	— 219°C
Oxigen lichid	temperatura de fierbere	— 183°C

Răspuns

Heliu lichid	t.f. = 4 K
Hidrogen lichid	t.t. = 14 K
Hidrogen lichid	t.f. = 20 K
Azot lichid	t.t. = 63 K
Azot lichid	t.f. = 77 K
Oxigen lichid	t.t. = 54 K
Oxigen lichid	t.f. = 90 K

Scanned with OKEN Scanner

Problema 13

Cîte molecule se găsesc într-un volum molar dintr-un gaz la 100°C? dar la 0°C?

Răspuns

Se găsesc $6{,}0 \times 10^{23}$ molecule (numărul lui Avogadro). „Volum molar" înseamnă „volumul ocupat de un mol". Deci un volum molar conține în orice condiții $6{,}0 \times 10^{23}$ molecule.

Problema 14

Dacă $1{,}00 \times 10^{2}$ ml dintr-un gaz la 10°C se încălzesc la 20°C, volumul gazului va ajunge la aproximativ:

(a) 50 ml
(b) 100 ml
(c) 103 ml
(d) 200 ml
(e) 375 ml

(Presiunea și numărul de molecule rămîn constante).

Răspuns

(c) Aproximativ 103 ml. Schimbați °C în K adunînd 273; apoi, deoarece a crescut temperatura, volumul se va mări cu 293/283 față de cel inițial:

$$100 \text{ ml} \times \frac{293}{283} = 103 \text{ ml}.$$

Problema 15

Care este volumul molar al apei în următoarele condiții?

(a) Solidă, la 0°C. Densitatea gheții = 0,915 g/cm³.
(b) Lichidă, la 0°C. Densitatea apei = 1,00 g/ml.
(c) Gazoasă, la 100°C. Densitatea vaporilor de apă (100°C și 1 atm) = $= 5{,}88 \times 10^{-4}$ g/ml.

Răspuns

(a) Volumul molar al gheții la 0°C:

$$\frac{18{,}0 \text{ g/mol}}{0{,}915 \text{ g/cm}^3} = 19{,}7 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

(b) Volumul molar al apei lichide la 0°C:

$$\frac{18{,}0 \text{ g/mol}}{1{,}00 \text{ g/ml}} = 18{,}0 \text{ ml/mol}$$

(c) Volumul molar al vaporilor de apă la 100°C:

$$\frac{18{,}0 \text{ g/mol}}{5{,}88 \times 10^{-4} \text{ g/ml}} = 3{,}06 \times 10^{4} \text{ ml/mol}$$

Scanned with OKEN Scanner

Problema 16

Comparați răspunsurile de la Problema 15 cu valorile corespunzătoare pentru amoniac de la p. 65. Știți că o bucată de gheață plutește pe apă. Oare o „bucată de amoniac înghețat" va pluti sau se va cufunda în amoniacul lichid?

Răspuns

Tabelul 4-4 arată că NH_3 solid are densitatea 0,81 g/cm³. Bucata de amoniac solid se va *cufunda* în NH_3 lichid care are densitatea 0,68 g/cm³.

Problema 17

Un stingător cu dioxid de carbon, avînd un volum de 3 litri, conține 4,4 kg CO_2. Ce volum de gaz poate pune în libertate acest stingător la 25°C și o presiune de o atm?

Răspuns

$$4{,}4 \text{ kg} = 4{,}4 \times 10^3 \text{ g} = \frac{4{,}4 \times 10^3 \text{ g}}{44 \text{ g/mol}} = 1{,}0 \times 10^2 \text{ moli}$$

Un mol ocupă 24,5 litri la temperatura camerei. Deci, $1{,}0 \times 10^2$ moli ocupă $(1{,}0 \times 10^2) \times (24{,}5)$ litri sau circa 2 500 litri.
(Observați că volumul de 3 litri nu intră în calcul. El arată totuși că stingătorul conține o fază condensată, CO_2 lichid, care prin vaporizare produce o modificare de volum de 1 000 ori).

Problema 18

Hidrogenul necesar la baloanele meteorologice este furnizat deseori prin reacția dintre hidrura de calciu solidă, CaH_2, și apă din care rezultă hidroxid de calciu solid, $Ca(OH)_2$, și hidrogen gazos.

(a) Stabiliți coeficienții ecuației reacției dintre apă și hidrura de calciu.
(b) Cîți moli de CaH_2 vor fi necesari pentru a umple un balon meteorologic cu 250 litri de hidrogen la 25°C și presiune de o atm?
(c) Ce masă de apă va fi necesară pentru a genera hidrogenul?

Răspuns

(a) $CaH_2(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + 2\ H_2(g)$

(b) Sînt necesari $\dfrac{250 \text{ l}}{24{,}5 \text{ l/mol}}$ sau circa 10 moli H_2 gazos.

Din ecuație, la care s-au stabilit coeficienții, rezultă că trebuie 5,0 moli de CaH_2 pentru a produce 10 moli H_2.

(c) Din ecuație rezultă că pentru a produce zece moli H_2 se consumă zece moli de apă.
Zece moli de H_2O cîntăresc

$$(10 \text{ moli}) \times \left(\frac{18 \text{ g}}{\text{mol}}\right) = 180 \text{ g sau } 0{,}18 \text{ kg}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Problema 19

O reacție în fază gazoasă între metan, CH_4, și oxigen, O_2, este efectuată într-un vas închis. În condițiile date, produșii de reacție sînt dioxidul de carbon și hidrogenul. Reacția este exotermă, așa că temperatura crește în cursul reacției.

(a) Presiunea finală va fi mai mare sau mai mică decît presiunea inițială?
(b) Cu ce factor se va modifica presiunea dacă reacționează un mol de metan și un mol de oxigen (temperatura variază de la 25°C la 200°C)?

Răspuns

Ecuația echilibrată este:

$$CH_4(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2(g) + CO_2(g) + \text{energie}$$

(a) Doi moli de reactanți dau trei moli de produși de reacție, ducînd la o creștere de presiune. Creșterea de temperatură provoacă de asemenea o creștere a presiunii. Deoarece efectele se suprapun, presiunea finală trebuie să fie mai mare decît presiunea inițială.
(b) Presiunea crește cu un factor 1,5 datorită modificării numărului de moli. Mai există și o modificare suplimentară de presiune datorită creșterii temperaturii, care se mărește cu un factor 473/298 = 1,59. Presiunea crește deci cu un factor

$$(1{,}50) \times (1{,}59) = 2{,}38.$$

Problema 20

Prin arderea benzinei, reprezentată prin formula generală C_8H_{18}, se furnizează energia necesară pentru a pune în mișcare un automobil. Deoarece arderea benzinei are loc în cilindrul automobilului, presiunea va crește și pistonul va fi împins în jos. Această mișcare este transmisă la rîndul ei roților mașinii. Oxigenul reacționează cu benzina formînd dioxid de carbon și apă și degajînd suficientă energie pentru a încălzi gazul de la 300 K la circa 1 500 K.

(a) Stabiliți coeficienții ecuației reacției de ardere.
(b) Stabiliți dacă lucrul executat de gaz în cilindrul pistonului este determinat de creșterea presiunii provocată de modificarea numărului de moli de gaz sau datorită încălzirii.

Răspuns

$$C_8H_{18}(g) + 12\frac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow 8\ CO_2(g) + 9\ H_2O(g)$$

Așadar, $13\frac{1}{2}$ moli de reactanți formează 17 moli produși de reacție, mărind presiunea cu un factor

17,0/13,5 = 1,26

Creșterea temperaturii determină o modificare a presiunii cu un factor

1 500/300 = 5

Creșterea presiunii este așadar provocată în primul rînd de mărirea temperaturii.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 21

Un vas conține un număr egal de molecule de oxigen și hidrogen. Presiunea este 760 mm Hg, iar volumul este 50 litri. Care din următoarele afirmații este FALSĂ?

(a) Moleculele de hidrogen se deplasează în medie mai rapid decît moleculele de oxigen.
(b) În medie, mai multe molecule de hidrogen pe secundă se ciocnesc de pereții vasului, comparativ cu moleculele de oxigen.
(c) Dacă s-ar îndepărta oxigenul din sistem, presiunea va scădea la 190 mm Hg.
(d) Numărul de moli din fiecare gaz care se găsește în vas este egal.
(e) Energiile cinetice medii ale moleculelor de oxigen și hidrogen sînt aceleași.

Răspuns

Punctul (c) este fals. Presiunea va scădea la 380 mm Hg.

Problema 22

Presiunea de vapori a unui metal topit poate fi măsurată cu un dispozitiv numit celula Knudsen. Aceasta este un vas închis la partea superioară cu o foiță subțire în care se perforează un orificiu mic cu diametrul cunoscut. Celula este încălzită în vid pînă cînd prin orificiu ies *(efuzează)* vapori. Masa de material care se elimină pe secundă indică viteza cu care pleacă atomii gazoși. Două celule Knudsen identice sînt încălzite la 1 000°C. O celulă conține plumb, iar cealaltă celulă conține magneziu.

(a) Comparați energiile cinetice medii ale atomilor de plumb și de magneziu în fiecare celulă.
(b) Comparați vitezele medii ale atomilor de plumb și de magneziu care părăsesc fiecare celulă.
(c) La o temperatură dată, viteza cu care atomii părăsesc celula este determinată de doi factori, presiunea de vapori și masa atomilor gazoși. Explicați acest lucru.

Răspuns

(a) Deoarece cele două gaze se află la aceeași temperatură, ele au aceeași energie cinetică medie.
(b) Deoarece cele două gaze au aceeași energie cinetică, atomii de magneziu avînd o masă mult mai mică trebuie să aibă o viteză mult mai mare.
(c) Numărul de atomi eliminați pe secundă este determinat de numărul de „ciocniri" pe secundă al atomilor gazoși cu orificiul. Presiunea de vapori indică numărul de molecule pe unitatea de volum și cu cît presiunea de vapori este mai mare, cu atît mai multe molecule pe secundă vor lovi suprafața. În plus, cu cît masa moleculară este mai mare, cu atît particulele se vor mișca mai lent la o temperatură dată. Așadar, atît presiunea de vapori, cît și masa moleculară sînt determinante pentru stabilirea numărului de atomi pe secundă care părăsesc celula.

(*Notă:* Presiunea de vapori a plumbului la 1000 °C este circa 1,2 mm Hg iar cea a magneziului la 1 000°C este aproximativ 210 mm Hg).

Scanned with OKEN Scanner

Problema 23

În tabelul următor sînt date temperaturile de fierbere și volumele molare în condiții normale (standard) de temperatură și presiune ale unor gaze uzuale.

(a) Ce regularitate rezultă prin corelarea temperaturilor de fierbere cu volumele molare?

(b) Explicați această regularitate.

Gazul	Formula moleculară	Temperatura de fierbere (°C)	Volum molar (litri)
Heliu	He	−269	22,426
Azot	N_2	−196	22,402
Monoxid de carbon	CO	−190	22,402
Oxigen	O_2	−183	22,393
Metan	CH_4	−161	22,360
Acid clorhidric	HCl	− 84,0	22,248
Amoniac	NH_3	− 33,3	22,094
Clor	Cl_2	− 34,6	22,063
Dioxid de sulf	SO_2	− 10,0	21,888

Răspuns

(a) Substanțele cu temperaturi de fierbere mai joase prezintă o abatere mai mică de la „cazul ideal". Volumele lor molare sînt mult mai apropiate de volumul molar de 22,414 litri prezis pentru gazele ideale în condiții normale de temperatură și presiune. Abaterea de la starea ideală se accentuează la gazele avînd temperaturi de fierbere mai apropiate de temperatura normală, 0°C.

(b) La gazele cu temperaturi de fierbere mai ridicate, atracțiile dintre molecule sînt mai mari și deci ele se abat mai mult de la starea ideală. Dacă aceste gaze ar fi încălzite (sau dacă s-ar reduce presiunea) moleculele lor s-ar putea deplasa pe distanțe mai mari, iar volumul molar ar tinde spre 22,414 litri.

Problema 24

Una din reacțiile care au loc la fabricarea fierului din minereurile de fier este

$$Fe_2O_3 + CO \text{ formează } Fe + CO_2$$

(a) Cîte kilograme de CO sînt necesare pentru a produce 1,0 kg Fe?

(b) Cîți litri de CO (în condiții normale de temperatură și presiune) sînt necesari pentru a produce 1,0 kg Fe?

Răspuns

Ecuația echilibrată este:

$$Fe_2O_3(s) + 3\ CO(g) \longrightarrow 2\ Fe(s) + 3\ CO_2(g) + 4{,}3\ kcal$$

Scanned with OKEN Scanner

(a) moli Fe $= (1{,}0 \times 10^3 \text{ g Fe})\left(\frac{1 \text{ mol Fe}}{56 \text{ g Fe}}\right) = 18$ moli Fe

$$\left(\frac{3 \text{ moli CO}}{2 \text{ moli Fe}}\right)(18 \text{ moli Fe})\left(\frac{28 \text{ g CO}}{\text{mol CO}}\right) \times \left(\frac{1 \text{ kg}}{1\,000 \text{ g}}\right) = \left(\frac{3}{2}\right)(18)\,(28)\left(\frac{1}{1\,000}\right) =$$

$$= 0{,}75 \text{ kg} \cong 0{,}8 \text{ kg CO}$$

(b) moli CO $= (\text{moli Fe})\left(\frac{\text{moli CO}}{\text{mol Fe}}\right) = 18 \times 3/2 = 27$ moli

vol CO (condiţii normale) $= (\text{moli CO})\,(\text{l/mol}) = 27 \times 22{,}4 =$

$$= 6{,}0 \times 10^2 \text{ litri}$$

Problema 25

Motorina, care este un amestec de hidrocarburi, conţine printre altele decan, $C_{10}H_{22}$. O sobă poate arde 1,0 kg de motorină pe oră. Să presupunem că motorina este doar decan curat.

(a) Cîţi litri de oxigen, în condiţii normale de temperatură şi presiune, sînt necesari pe oră?

(b) Cîţi litri de dioxid de carbon, în condiţii normale de temperatură şi presiune, se formează pe oră?

Răspuns

$$C_{10}H_{22}(g) + 15\,\frac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow 10\,CO_2(g) + 11\,H_2O\,(g)$$

(a) g $C_{10}H_{22}$/masa molară $C_{10}H_{22}$ = moli $C_{10}H_{22}$

$(1{,}0 \times 10^3)/142 = 7{,}0$ moli $C_{10}H_{22}$

$$(\text{moli } C_{10}H_{22})\left(\frac{\text{moli } O_2}{\text{mol } C_{10}H_{22}}\right) = \text{moli } O_2$$

$$7{,}0 \times \frac{15{,}5}{1} = 108 \text{ moli } O_2$$

Cantitatea de oxigen necesară pentru a arde 1,0 kg $C_{10}H_{22}$:

$$(\text{moli } O_2)\left(\frac{\text{litri}}{\text{mol}}\right)$$

$108 \times 22{,}4 = 2420$ litri $= 2{,}4 \times 10^3$ litri

(b) $(\text{moli } C_{10}H_{22})\left(\frac{\text{moli } CO_2}{\text{mol } C_{10}H_{22}}\right) = \text{moli } CO_2$

$7{,}0 \times 10/1 = 70$ moli CO_2

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea de CO_2 formată din 1,0 kg $C_{10}H_{22}$:

$$(\text{moli } CO_2)\left(\frac{\text{litri}}{\text{mol}}\right)$$

$$70 \times \frac{22,4}{1} = 1\,570 \text{ litri} \cong 1,6 \times 10^3 \text{ litri.}$$

Problema 26

Cîte grame de zinc metalic sînt necesare pentru a reacționa cu acidul clorhidric formînd suficient hidrogen gazos ca să umple un balon de 11,2 litri în condiții normale de temperatură și presiune? Care va fi volumul acestui balon la 27°C și o presiune de 680 mm Hg? Cîte grame de zinc ar fi necesare dacă s-ar utiliza acid sulfuric în loc de acid clorhidric?

Răspuns

(a) $Zn(s) + 2\ H^+(aq) \longrightarrow H_2(g) + Zn^{2+}(aq)$

moli H_2 = (vol H_2)/(l/mol)

$11,2/22,4 = 0,500$ moli H_2

$$(\text{moli } H_2)\left(\frac{\text{moli Zn}}{\text{mol } H_2}\right) = \text{moli Zn}$$

$0,500 \times 1/1 = 0,500$ moli Zn

(moli Zn) (masa molară Zn) = g Zn

$0,500 \times 65,4 = 32,7$ g Zn

(b) $$(11,2 \text{ l})\left(\frac{27 \text{ K} + 273 \text{ K}}{273 \text{ K}}\right)\left(\frac{760 \text{ mm Hg}}{680 \text{ mm Hg}}\right) = 13,8 \text{ litri în noile condiții}$$

(c) La fel ca la (a). Un mol de zinc formează un mol de H_2 indiferent de sursa de H^+ cu care reacționează.

Problema 27

Cîți litri de aer, în condiții normale de temperatură și presiune, sînt necesari pentru a arde 2,2 litri de metan, tot în condiții normale de temperatură și presiune? Presupuneți că aerul conține 20% oxigen în volume.

Răspuns

$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g) + 210$ kcal

moli CH_4 = (vol CH_4)/(l/mol)

$2,2/22,4 = 0,098$ moli CH_4

$$(\text{moli } CH_4)\left(\frac{\text{moli } O_2}{\text{mol } CH_4}\right) = \text{moli } O_2$$

Scanned with OKEN Scanner

$0{,}098 \times 2/1 = 0{,}196$ moli sau aprox. 0,20 moli O_2

$$(\text{moli } O_2)\left(\frac{\text{moli aer}}{\text{mol } O_2}\right) = \text{moli aer}$$

$0{,}20 \times 5/1 = 1{,}0$ mol aer

$$(\text{moli aer})\left(\frac{\text{litri}}{\text{mol}}\right)$$

$1{,}0 \times 22{,}4 = 22{,}4$ litri sau aprox. 22 litri

Sau, mai simplu, pe baza legii lui Avogadro, ținînd seama de ecuație, un litru de CH_4 consumă 2 litri O_2. În această problemă cei 4,4 litri O_2 necesari vor fi conținuți în $5 \times 4{,}4 = 22$ litri aer.

Problema 28

În reacția NH_3 cu O_2 din care rezultă NO și H_2O, cîți litri de oxigen sînt necesari pentru a reacționa cu 4,48 litri de amoniac? Toate gazele sînt măsurate în condiții normale de temperatură și presiune.

Răspuns

$$2\,NH_3\,(g) + \frac{5}{2}\,O_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g) + 3\,H_2O\,(g)$$

Cînd gazele care reacționează se află la aceeași temperatură și presiune, raportul volumelor este egal cu raportul molar (legea lui Avogadro).

$$\begin{pmatrix}\text{volum } O_2\\ \text{necesar}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{volum } NH_3\\ \text{consumat}\end{pmatrix}\left(\frac{\text{moli } O_2}{\text{mol } NH_3}\right)$$

$$\text{vol } O_2 = 4{,}48\,l \times \frac{2{,}5}{2} = 5{,}60 \text{ litri}$$

Problema 29

Toate volumele de gaze din următoarea reacție au fost măsurate la aceeași temperatură și presiune.

$$C_4H_{10} + O_2 \text{ formează } CO_2 + H_2O$$

(a) Cîți litri de oxigen sînt necesari pentru a forma 2,0 litri de CO_2?
(b) Dacă se consumă 15 litri de oxigen, cîți litri de butan se vor arde?
(c) Dacă se amestecă cîte 8,0 litri de oxigen și de butan, cîți litri de CO_2 vor rezulta?

Răspuns

$$C_4H_{10}(g) + 6\,\frac{1}{2}\,O_2\,(g) \longrightarrow 4\,CO_2(g) + 5\,H_2O\,(g)$$

Scanned with OKEN Scanner

Cînd gazele care reacţionează se află la aceeaşi temperatură şi presiune, raportul volumelor este egal cu raportul molar (legea lui Avogadro).

(a) $\begin{pmatrix}\text{volum } O_2\\ \text{consumat}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{volum } CO_2\\ \text{format}\end{pmatrix}\left(\frac{\text{moli } O_2}{\text{mol } CO_2}\right)$

$$\text{vol } O_2 = 2{,}0\ \text{l} \times \frac{6{,}5}{4{,}0} = 3{,}2 \text{ litri}$$

b) $\begin{pmatrix}\text{volum } C_4H_{10}\\ \text{ars}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{volum } O_2\\ \text{consumat}\end{pmatrix}\left(\frac{\text{moli } C_4H_{10}}{\text{mol } O_2}\right)$

$$\text{vol } C_4H_{10} = 15\ \text{l} \times \frac{1}{6{,}5} = 2{,}3 \text{ litri}$$

(c) Deoarece, iniţial, numărul de moli de C_4H_{10} şi O_2 este egal şi deoarece un mol de C_4H_{10} reacţionează cu 6,5 moli de O_2, C_4H_{10} este deci în exces. Reacţia va avea loc pînă cînd se va consuma tot oxigenul.

$$\begin{pmatrix}\text{volum } CO_2\\ \text{format}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{volum } O_2\\ \text{consumat}\end{pmatrix}\left(\frac{\text{moli } CO_2}{\text{mol } O_2}\right)$$

$$\text{vol } CO_2 = 8{,}0\ \text{l} \times \frac{4}{6{,}5} = 4{,}9 \text{ litri}$$

Problema 30

Ce volum de Cl_2 gazos la 37°C şi o presiune de 753 mm Hg se poate obţine din 58,4 litri HCl măsuraţi la aceeaşi temperatură şi presiune dacă are loc următoarea reacţie?

$$HCl + O_2 \text{ formează } H_2O + Cl_2$$

Răspuns

$$4\ HCl(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(g) + 2\ Cl_2(g)$$

Cînd gazele care reacţionează se găsesc la aceeaşi temperatură şi presiune raportul volumelor este egal cu raportul molar (legea lui Avogadro).

$$\begin{pmatrix}\text{volum } Cl_2\\ \text{format}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{volum HCl}\\ \text{consumat}\end{pmatrix}\left(\frac{\text{moli } Cl_2}{\text{mol HCl}}\right)$$

$$\text{vol } Cl_2 = 58{,}4\ \text{l} \times 2/4 = 29{,}2 \text{ litri}$$

Problema 31

Să presupunem că 105 litri NH_3 şi 285 litri O_2 sînt lăsaţi să reacţioneze pînă cînd următoarea reacţie este totală

$$NH_3 + O_2 \text{ formează } H_2O + NO_2$$

Toate măsurările de volume sînt făcute la 200°C şi presiune de 0,30 atm. Care dintre gaze, amoniacul sau oxigenul, rămîne netransformat la sfîrşitul reacţiei? Cîţi moli vor rămîne?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

$$2\ NH_3(g) + 3\frac{1}{2}\ O_2(g) \longrightarrow 3\ H_2O(g) + 2\ NO_2(g)$$

Deoarece condițiile sînt menținute la 200° și 0,30 atm raportul molar va fi egal cu raportul volumelor (legea lui Avogadro). Cantitatea de O_2 necesară pentru a consuma 105 litri NH_3 este

$$(\text{litri } NH_3)\left(\frac{\text{litri } O_2}{\text{litru } NH_3}\right)$$

$$105 \times \frac{3,5}{2} = 184 \text{ litri}$$

Amestecul de reacție inițial conține volumul necesar de O_2 și rămîn în exces 285 — 184 = 101 litri oxigen nereacționat:

$$(101 \text{ litri}) \times \left(\frac{1 \text{ mol}}{\left(22,4 \times \frac{1}{0,3} \times \frac{473}{273}\right) \text{litri}}\right) = 0,78 \text{ moli}$$

ÎNTREBĂRI PROPUSE PENTRU TEST

Următoarele întrebări sînt propuse pentru o probă de control la care se permite folosirea Manualului. Ele sînt mai multe decît este necesar și de aceea trebuie efectuată o selecție.

Într-o experiență similară cu Experiența 5, s-a cîntărit un vas gol (vidat) care s-a umplut apoi cu oxigen și s-a cîntărit din nou. Vasul a fost din nou vidat și recîntărit după ce s-a umplut cu un gaz necunoscut. Ambele gaze au fost cîntărite la aceeași temperatură și presiune. Folosiți următoarele date pentru întrebările 1-3.

Vasul gol	150,10 g
Vasul + oxigen gazos	151,41 g
Vasul + gazul necunoscut	151,82 g

1. Folosind legea lui Avogadro, calculați masa molară a gazului necunoscut. Arătați calculele făcute.

Răspuns

$$\text{Masa molară} = \frac{\text{masa gazului necunoscut}}{\text{masa volumului egal de } O_2} \times 32,0 \text{ g/mol}$$

$$\text{Masa molară} = \frac{1,72 \text{ g}}{1,31 \text{ g}} \times 32,0 \text{ g/mol} = 42,0 \text{ g/mol}$$

2. S-a determinat experimental că gazul necunoscut conține atomi de carbon și hidrogen în raport 1/2. Care este formula cea mai simplă?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns: CH_2

3. Folosind masa molară rezultată la întrebarea 1 și formula cea mai simplă de la întrebarea 2, stabiliți formula moleculară corectă a gazului necunoscut.

Răspuns: C_3H_6

4. Într-un vas se culege azot sub apă la o presiune totală de 740 mm Hg. Dacă presiunea parțială a vaporilor de apă este 15 mm Hg, care este presiunea exercitată de azot?

Răspuns

$$p_{N_2} + p_{H_2O} = P_{total}$$

$$p_{N_2} = 740 \text{ mm Hg} - 15 \text{ mm Hg} = 725 \text{ mm Hg}$$

5. O anumită probă de gaz conține 1% molecule de oxigen. Cîte molecule de oxigen se găsesc într-un litru din proba de gaz în condiții de temperatură și presiune normale?

Răspuns

$$(6{,}0 \times 10^{23}) \times \left(\frac{1}{22{,}4}\right)\left(\frac{1}{100}\right) = 2{,}68 \times 10^{20} \text{ molecule } O_2/\text{litru}$$

Întrebările 6-9 se vor baza pe următoarele date:

Un vas este umplut cu un amestec de două gaze, oxigen (O_2) și dioxid de sulf (SO_2). Presiunea inițială din vas este 1 500 mm Hg, iar temperatura este 20°C. Amestecul conține cîte un gram din fiecare gaz. Între cele două gaze nu se produce nici o reacție chimică în condițiile date.

6. Care este presiunea parțială exercitată de fiecare gaz în parte?

Răspuns

$$\frac{1 \text{ g}}{32 \text{ g/mol}} = \frac{1}{32} \text{ moli oxigen}$$

$$\frac{1 \text{ g}}{64 \text{ g/mol}} = \frac{1}{64} \text{ moli dioxid de sulf}$$

Deoarece numărul de moli de oxigen este dublu față de cel de dioxid de sulf, presiunea parțială a oxigenului, p_{O_2}, este dublă față de presiunea parțială a dioxidului de sulf, p_{SO_2}.

$$p_{SO_2} + p_{O_2} = 1\,500$$

$$p_{O_2} = 2p_{SO_2}$$

$$p_{SO_2} + 2p_{SO_2} = 1\,500$$

$$p_{SO_2} = 500 \text{ mm Hg}$$

și

$$p_{O_2} = 1\,000 \text{ mm Hg}$$

Scanned with OKEN Scanner

7. Dacă presiunea atmosferică este 750 mm Hg și dacă se deschide vasul pentru a egaliza presiunea din interiorul și exteriorul său, iar apoi se închide din nou, cîți moli din fiecare gaz vor rămîne în vas? (Presupuneți că temperatura rămîne constantă la 20°C).

Răspuns

$$\frac{1}{32}\text{ moli} \times \frac{750\text{ mm Hg}}{1\,500\text{ mm Hg}} = \frac{1}{64}\text{ moli}$$

$$\frac{1}{64}\text{ moli} \times \frac{750\text{ mm Hg}}{1500\text{ mm Hg}} = \frac{1}{128}\text{ moli.}$$

8. Ce temperatură va fi necesară pentru a mări presiunea gazului la valoarea sa inițială de 1500 mm Hg?

Răspuns

Pentru a dubla presiunea trebuie să se dubleze temperatura absolută, volumul și cantitatea rămînînd constante.

$$20°C = 293\text{ K}$$

$$2 \times 293\text{ K} = 586\text{ K} = 313°\text{ C}$$

9. Comparați energia cinetică medie a moleculelor de oxigen cu energia cinetică medie a moleculelor de dioxid de sulf la 20°C.

Răspuns: Energiile cinetice medii sînt egale.

10. Volumul molar al unui gaz variază cu presiunea și este foarte scăzut la presiune ridicată. Densitatea CO_2 gazos la 210°C și 30 atm este 0,0334 g/ml.
(a) Care este volumul molar în aceste condiții?
(b) Cîte molecule conține acest volum?

Răspuns

(a) $\dfrac{44}{0{,}0334} = 1320$ ml/mol sau 1,32 litri/mol

(b) $6{,}0 \times 10^{23}$

Întrebările 11—13 se vor baza pe următoarea descriere:

Să considerăm următorul sistem ca un model științific care descrie un vas umplut cu un gaz. Într-un cilindru vidat, închis cu un piston mobil, se introduc cîteva sfere mici. Să ne imaginăm că sferele se află într-o continuă mișcare dezordonată. Totodată, sferele sînt perfect elastice — ele ricoșează după ce se ciocnesc unele de altele sau de pereții vasului fără pierdere de energie.

11. Pentru ca modelul nostru să fie analog cu un sistem gazos, ce trebuie să se întîmple cu sferele din model dacă se mărește temperatura?

Răspuns: Ele se vor mișca mai rapid.

Scanned with OKEN Scanner

12. Ce se va întîmpla cu pistonul dacă se mărește temperatura?

Răspuns: Pistonul se va ridica.

13. Ce se va întîmpla cu presiunea, dacă pistonul este fix, iar temperatura crește?

Răspuns: Presiunea va crește.

14. Un sudor are un cilindru de heliu folosit la sudarea în arc electric. Volumul cilindrului este 32 litri, iar presiunea gazului este 110 atm la 25°C. Cilindrul va face explozie dacă presiunea atinge 200 atmosfere. Care din următoarele afirmații este FALSĂ?

(1) Cilindrul conține 144 moli He.
(2) He ar putea umple un balon de 3500 litri la 25°C.
(3) Sudorul poate încălzi fără pericol cilindrul la 325°C.
(4) Presiunea în mm Hg este $8{,}4 \times 10^4$.
(5) Se mai poate introduce în cilindru, fără pericol, încă jumătate din cantitatea de heliu existentă.

Răspuns

Afirmația (3) este falsă. 325°C∼600 K. La această temperatură presiunea ar fi 220 atm.

Întrebările 15 și 16 se bazează pe următoarea indicație:
Un extinctor conține 4,4 kg CO_2 lichid.

15. Cîți litri de gaz se degajă cînd se golește extinctorul? Se presupun condiții normale de presiune și temperatură.

Răspuns

$$\left(\frac{4400 \text{ g } CO_2}{44 \text{ g } CO_2/\text{mol}}\right)\left(\frac{22{,}4 \text{ litri}}{\text{mol}}\right) = 2240 \text{ litri sau aprox. 2200 litri}$$

Acest volum este suficient de mare pentru a neglija cei cîțiva litri rămași în extinctor.

16. Cîte grame de carbon sînt necesare pentru a produce cantitatea de CO_2 din extinctor?

Răspuns

$$\left(\frac{4400 \text{ g } CO_2}{44 \text{ g } CO_2/\text{mol}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol C}}{\text{mol } CO_2}\right)\left(\frac{12 \text{ g C}}{\text{mol}}\right) = 1200 \text{ g C}$$

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 5

LICHIDE ȘI SOLIDE. O EXTINDERE A TEORIEI CINETICE

SCOP ȘI METODICĂ

Capitolul 5 este o continuare rațională a Capitolului 4, aplicînd teoria cinetică la mișcările și interacțiunile moleculelor în solide și lichide.

Țineți seama că acest capitol își propune drept scop doar o scurtă introducere în structura solidelor și lichidelor. De aceea, multe probleme care sînt menționate pentru prima dată acum vor fi discutate în detaliu mai tîrziu. De exemplu, Capitolul 17 tratează proprietățile unor solide și lichide pe baza unor noțiuni mai dezvoltate ale legăturii chimice.

Pe de altă parte însă, problema echilibrului de faze nu mai este tratată în altă parte. Explicațiile necesare pentru lămurirea acestei probleme se deduc din teoria cinetică și pot fi foarte bine tratate aici. În paragraful Discutarea principiilor de bază se extinde prezentarea din Manual cu privire la lichide, soluții și echilibre de fază. Desigur că nu veți dispune de suficient timp pentru a discuta cu elevii toate aceste detalii, dar revederea acestui material vă va fi foarte folositoare. O altă problemă importantă din acest capitol este energia potențială.

Am constatat că este bine să se introducă și să se folosească o serie de termeni noi. Țineți însă seama că trebuie insistat asupra *noțiunilor noi* și nu asupra termenilor noi. Cuvintele noi se folosesc doar pentru a simplifica modul de prezentare; nu-l faceți pe elev să se piardă într-un labirint de termeni.

REZUMAT

În primul rînd se discută energia potențială și, în special, transformarea ei în energie cinetică (5-1).

În continuare se vor discuta mai întîi transformările de fază solid-lichid (5-2) și pe urmă transformările de fază lichid-gaz (5-3). Se introduc apoi temperaturile de topire și de fierbere și căldurile molare asociate acestor procese.

Presiunea de vapori reprezintă primul exemplu de echilibru dinamic (5-4). Variația presiunii de vapori cu temperatura oferă o explicație rațională a fierberii (5-5).

Transformarea de fază solid-gaz este doar menționată (5-6). S-a inclus și o recapitulare (5-7).

NOȚIUNI NOI

1. Energia potențială și cinetică corelate cu mișcarea particulelor, mai ales la ciocniri.
2. Transformarea de fază solid-lichid; topire, căldură molară de topire.

Scanned with OKEN Scanner

3. Echilibrul lichid-vapori la nivel molecular; căldură molară de vaporizare.

4. Presiunea de vapori a lichidelor, factorii care o influențează și relația dintre presiunea de vapori și temperatura de fierbere.

6. Echilibrul solid-vapori.

PROGRAM ȘI MATERIALE AJUTĂTOARE

Timp sugerat — 8 zile

Paragraful din text	Tema și alte lucrări	Exerciții	Probleme		
			Ușoare	Medii	Grele
5—1	Energia potențială Exp. 12. Comportarea la încălzire și răcire Exp. 13. Energia necesară pentru topirea gheții Exp. 14. Energia de cristalizare		1, 4	2	3
5—2	Transformarea de fază solid-lichid		5, 6	7, 8	9, 10
5—3	Transformarea de fază lichid-gaz Demonstrația 16. Temperaturile vaporilor și lichidului în timpul fierberii	1	11, 13, 17	12, 14, 16, 18, 19	15, 20, 21
5—4	Presiunea de vapori la echilibrul lichid-vapori Demonstrația 17. Presiunea de vapori la două temperaturi	2		22, 23	
5—5	Variația presiunii de vapori cu temperatura	3	25—27	24, 28, 29	
5—6	Presiunea de vapori la echilibrul solid-vapori Demonstrația 18. Presiunea de vapori a I_2		30		
5—7	Recapitulare				

TRATARE

5—1. Energia potențială

În acest paragraf considerăm un caz ideal. Să presupunem că mașinile se mișcă fără frecare, iar că arcurile sînt perfect elastice. Condițiile reale prezintă însă diverse abateri de la un asemenea caz perfect și o parte din lucrul efectuat produce căldură. O situație asemănătoare se regăsește și la ciocnirea sferelor neelastice. Încercați să ciocniți două bile de plastilină una de alta. Veți vedea că energia cinetică nu se conservă. O parte din ea se consumă prin deformarea (și încălzirea) bilelor.

Nu comentați caracteristicile neideale ale modelului nostru. Dacă se pun întrebări despre frecare, confirmați existența ei, dar insistați asupra cazului nostru ideal. Reamintiți elevului că deoarece ne ocupăm de mișcarea în spațiu a atomilor sau moleculelor, problema frecării are mai puțină importanță pentru

Scanned with OKEN Scanner

noi decît pentru un fizician sau un inginer mecanic, mai ales că în multe cazuri particulele unui gaz nu prezintă între ele nici o interacțiune importantă.

Elevul va întîlni de multe ori în curs noțiunea de energie potențială și transformarea ei în energie cinetică. El va învăța despre „stocarea" energiei prin formarea de noi aranjamente atomice în Capitolele 10 și 11, și de noi aranjamente electronice în Capitolul 8. Energia stocată în nucleu este discutată în Capitolul 21. Elevul trebuie să înțeleagă (în Capitolul 8) că pozițiile relative ale părților componente ale unui atom sînt rezultatul echilibrării forțelor electrice. În capitolul de față insistați asupra energiei potențiale și dependenței ei de pozițiile relative ale componentelor sistemului, pentru a-l pregăti pe elev în vederea acestor dezvoltări ulterioare.

Tabelul de la p. 91 din Manual este o variantă simplă a legii conservării energiei. Mulți elevi au mai auzit că „energia se conservă". Această lege nu se deosebește cu nimic de oricare alt tip de regularitate. Vezi paragraful *Discutarea principiilor de bază* (p. 136) pentru explicații suplimentare. Nu se cîștigă mare lucru definind sau insistînd asupra legii în discuțiile cu elevii.

Urmează
Exp. 12. COMPORTAREA LA ÎNCĂLZIRE SAU RĂCIRE A UNEI SUBSTANȚE PURE

Urmează
Exp. 13. ENERGIA NECESARĂ PENTRU TOPIREA GHEȚII

Urmează
Exp. 14. ENERGIA DE CRISTALIZARE

5–2. Transformările de fază solid-lichid

Transformarea de fază solid-lichid generează trei întrebări: (1) De ce se topesc substanțele la o temperatură caracteristică? (2) De ce se absoarbe căldură cînd un solid se topește la *o temperatură constantă*? și (3) Care este mecanismul prin care o particulă dată trece din faza solidă în faza lichidă? Aceste întrebări sînt legate între ele într-o oarecare măsură, dar deseori incorect îmbinate. În paragraful Discutarea principiilor de bază (p. 136) se face o tratare mai completă, legată de întrebările amintite, în cazul transformărilor lichid-vapori. Aceleași concluzii sînt valabile și pentru transformarea solid-lichid. Ele pot fi rezumate în modul următor:

1. Valoarea temperaturii de topire este determinată de echilibrul dintre factorii antagoniști energie și dezordine. Variația energiei se observă ușor pe măsură ce se furnizează căldură; dezordinea se vede prin faptul că proba începe să semene „mai mult cu un lichid" — adică este mai puțin ordonată. Acest factor nu se observă ușor și pînă de curînd era deseori omis din lecțiile introductive.

2. Căldura se absoarbe pentru a asigura creșterea de energie potențială a particulelor de lichid față de cea a particulelor de solid.

3. Topirea are loc cînd moleculele avînd energie cinetică mai mare depășesc forțele de atracție ale solidului. Dacă topirea are loc la temperatură con-

Scanned with OKEN Scanner

stantă, nu există nici o diferență între energia cinetică medie a solidului și a lichidului — se produce doar o variație a energiei potențiale ca la punctul 2 de mai sus.

Analog se discută și transformarea de fază lichid-gaz.

Modelul duce în mod firesc și la concluzia că există o proporționalitate între cantitatea de energie implicată și numărul de molecule care participă în vaporizare sau topire și de aceea vom defini *căldura molară de topire* (iar în paragraful următor, căldura molară de vaporizare).

5 –3. Transformările de fază lichid-gaz

Urmați același raționament ca în paragraful 5-2. Vedeți și paragraful *Discutarea principiilor de bază*, p. 136. Există o problemă de care să aveți grijă în acest paragraf. Nu folosiți un exemplu de *neechilibru*, ca evaporarea apei de pe mînă. Acest exemplu particular poate da naștere la confuzii, deoarece lichidul se va răci pe măsură ce se evaporă de pe mînă, mai ales dacă evaporarea este rapidă, și se pot trage concluzii incorecte. În exemplul citat se produce o variație a energiei cinetice (de la lichid la gaz), *dar* nu acest lucru este esențial, deoarece într-un sistem în echilibru nu are loc nici o variație de temperatură. Cel mai bine este să folosiți exemplul unui lichid în echilibru cu vaporii săi într-un sistem închis la o temperatură fixă.

Puteți folosi modelul cinetic pentru a-l ajuta pe elev să înțeleagă de ce căldura de vaporizare, care implică îndepărtarea considerabilă a moleculelor unele de altele, este mai mare decît căldura de topire care implică îndepărtări mici între molecule.

Urmează

Demonstrația 16 ECHIVALENȚA DINTRE TEMPERATURA LICHIDULUI ȘI A VAPORILOR LA O PROBĂ CARE FIERBE

---

5 –4. Presiunea de vapori la echilibrul lichid-vapori

Se corelează reprezentarea unui lichid care se evaporă, problemă tratată în paragraful 5-3, cu echilibrul în care nu mai sînt evidente transformări măsurabile. Această noțiune importantă, echilibrul, va fi dezvoltată în Capitolul 13 și folosită frecvent mai tîrziu. Deocamdată scoateți în evidență aspectul aparent nemodificat al proprietăților observate la echilibru.

5 –5. Variația presiunii de vapori cu temperatura

Urmează

Demonstrația 17 PRESIUNEA DE VAPORI A UNUI LICHID LA DOUĂ TEMPERATURI

Reprezentarea presiunii de vapori duce la definiția temperaturii de fierbere în funcție de presiunea de vapori (Vezi și p. 139).

Scanned with OKEN Scanner

5–6. Presiunea de vapori la echilibrul solid-vapori

Acest scurt paragraf completează „ciclul" transformărilor de fază. Este o transformare uzuală, cunoscută, dar pe care elevul probabil că nu o recunoaşte. De fapt, puteţi face introducerea în acest subiect (înainte ca elevul să citească paragraful) prin întrebarea: „De ce *este* uscată zăpada carbonică"? Apoi, faceţi-i pe elevi să înţeleagă că la presiunea atmosferică nu există o temperatură de topire observabilă pentru CO_2. Presiunea de vapori a solidului atinge valoarea de o atmosferă sub temperatura de topire. Fenomenul nu este atît de rar: iodul, naftalina şi diverse solide care fumegă prezintă acelaşi fenomen.

Urmează
Demonstraţia 18 PREPARAREA ŞI PRESIUNEA DE VAPORI A IODULUI

DISCUTAREA PRINCIPIILOR DE BAZĂ

Conservarea energiei

Modul nostru de tratare a legii conservării energiei poate fi inedit. Această lege importantă este atît de bine cunoscută şi are o asemenea utilitate încît deseori este enunţată ca o maximă. O asemenea afirmaţie dogmatică nu prezintă nici o justificare deoarece această lege a apărut în acelaşi mod ca toate celelalte generalizări ştiinţifice.

Să considerăm totalitatea energiei existînd la un moment dat într-o epocă cînd nu se definise încă noţiunea de energie. Toate fenomenele pe care le descriem acum prin această lege aveau loc şi atunci, dar nu fusese stabilită legea conservării energiei. Nu exista nici o lege a gazelor sau vreo altă descriere a fenomenelor naturale. Între timp s-au dezvoltat ştiinţele exacte şi s-a inventat energia cinetică, la început ca o idee mecanică. Pasul următor a fost să se împartă energia în diverse tipuri: căldură, mişcarea corpurilor etc. Energia potenţială s-a inventat pentru a putea explica energia stocată. Odată ce s-au stabilit diverse tipuri de interconversii, a devenit posibilă şi o lege a conservării. Cantitatea totală de energie a putut fi împărţită în categoriile inventate de om.

Aceste categorii însă nu sînt nici unice, nici complete. De exemplu, tipul de energie pe care îl numim acum vibraţie moleculară este o invenţie foarte recentă. Energia nucleară este un alt asemenea exemplu. Pe măsură ce un nou tip de energie devenea necesar pentru a explica fenomenele fizice, era imediat inclus în sfera legii conservării energiei. Relaţia lui Einstein, dintre masă şi energie, a adus recent o nouă extindere a acestei dezvoltări continue. Fără îndoială că şi alte tipuri de energie vor fi propuse pe măsură ce structura nucleului va fi mai complet descifrată.

Factorii care stabilesc presiunea de vapori

O discuţie completă a presiunii de vapori şi a transformărilor ei în funcţie de temperatură necesită utilizarea noţiunilor care vor fi introduse în Capitolul 13 (*Echilibrul*). Ar fi prematur să le aducem în discuţie în această etapă. Men-

Scanned with OKEN Scanner

ţineţi discuţia pe o bază empirică; experimental se dovedeşte că presiunea de vapori a oricărui lichid creşte odată cu creşterea temperaturii. Observaţiile care urmează reprezintă tratamentul care va fi aplicat în Capitolul 13.

Pentru a înţelege de ce un lichid are o presiune fixă de vapori (la o temperatură dată) şi de ce presiunea de vapori variază cu temperatura, să considerăm următorul sistem. Un vas închis conţine o anumită cantitate de lichid în echilibru cu vaporii săi. Temperatura se menţine constantă şi vasul nu mai conţine nimic altceva în afară de substanţa pe care o studiem.

Lichidul are o anumită cantitate de energie totală — s-o notăm cu $H(l)$. Gazul are o cantitate mai mare de energie, $H(g)$. Aceste valori ale energiei pot fi corelate cu stabilitatea sistemului. În oricare sistem, există tendinţa spre energie minimă (stabilitate maximă). Manifestarea acestei tendinţe se observă la condensarea unui gaz la temperatura sa de fierbere.

În acelaşi timp există în lichid şi în gaz un anumit grad de dezordine sau lipsă de ordine — să le notăm cu $S(l)$ şi, respectiv, $S(g)$. Pe de altă parte există cealaltă tendinţă naturală a unui sistem, aceea de a realiza maximul de dezordine. Această tendinţă este uneori exprimată prin numărul de moduri în care se pot aranja particulele. Aranjamentele dezordonate (la întîmplare) sînt mai numeroase şi deci mai probabile. Un alt mod de a exprima acest lucru este că ordinea nu se realizează fără efort. Chiar odată realizată, apare tendinţa ca ordinea să dispară.

Pe baza acestei descrieri putem să ne gîndim la ceea ce se întîmplă cu o moleculă care trece din stare lichidă în stare gazoasă. Se produce o schimbare a energiei (ΔH) şi o modificare a dezordinei (ΔS). Aceste variaţii reprezintă diferenţele $H(l) - H(g)$ şi $S(l) - S(g)$ şi acţionează în sens opus, condiţia de energie minimă corespunzînd cu dezordinea minimă. Probabilitatea de dezordine creşte pe măsură ce particulele sînt mai distanţate şi se produce o distribuţie mai largă a energiei. Însă asemenea aranjamente necesită mai multă energie pentru a le realiza şi sînt mai puţin stabile. Rezultă că echilibrul este acea condiţie la care aceste două efecte sînt echilibrate, adică $\Delta H = T\Delta S$. Se include şi temperatura datorită dependenţei dezordinei de temperatură.

Cînd un lichid se vaporizează, se produce o creştere a dezordinei pe măsură ce moleculele pătrund în faza gazoasă. Totuşi, pe măsură ce creşte presiunea gazului, diferenţa de dezordine dintre lichid şi gaz scade. Lichidul continuă să se evapore la temperatură constantă doar pînă cînd această diferenţă s-a redus suficient ca $T\Delta S$ să fie egal cu ΔH. La această temperatură nu se mai produce o creştere de presiune. Dacă însă mărim temperatura, echilibrul dintre ΔH şi $T\Delta S$ este din nou deranjat; acum $T\Delta S$ este mai mare ca ΔH. O nouă vaporizare măreşte presiunea gazului, reducînd pe ΔS (diferenţa de dezordine) şi restabileşte egalitatea $\Delta H = T\Delta S$. Aşadar, o creştere a temperaturii trebuie să mărească presiunea de vapori.

Mulţi profesori discută relaţia dintre presiunea de vapori şi temperatură ilustrînd-o cu efectul de răcire pe care îl observăm cînd se evaporă un lichid. Răcirea lichidului care rămîne este legată de plecarea moleculelor mai bogate în energie din lichid, ducînd la o micşorare globală a temperaturii lichidului rămas. Mărind temperatura lichidului, creşte fracţia de molecule capabile de a pleca, deci creşte presiunea de vapori.

Acest tratament este perfect valabil, cu excepţia concluziei. *Este* adevărat că moleculele mai bogate în energie părăsesc lichidul pe măsură ce se evaporă, şi că, în starea de neechilibru care rezultă lichidul este ceva mai rece (aceasta nu este o stare de echilibru deoarece temperatura sistemului nu este tot timpul constantă). Este la fel de adevărat că mărind temperatura lichidului creşte

Scanned with OKEN Scanner

fracția de molecule capabile de a părăsi sistemul. Desigur că astfel se va mări *viteza de atingere a echilibrului*. Nu este însă deloc necesar pe aceste considerente, ca echilibrul să fie deplasat spre presiuni de vapori mai mari.

Greșeala raționamentului este utilizarea de observații cinetice într-un sistem care *nu* este în echilibru pentru a deduce condițiile la echilibru. Din punct de vedere cinetic, răcirea unui lichid prin evaporare indică doar că există o energie de activare corelată cu evaporarea. Scăderea temperaturii *nu* dă nici o informație asupra semnului lui ΔH.

Revenind la starea de echilibru, în care temperatura este pretutindeni și tot timpul uniformă, observăm că distribuția energiei cinetice între moleculele din faza lichidă este *identică* cu distribuția energiei cinetice în faza gazoasă. Temperaturi egale implică o aceeași distribuție a energiei cinetice. Deci nu este clar dacă mărirea temperaturii (și deci fracția de molecule cu energie suficientă pentru a străbate suprafața) favorizează lichidul sau gazul. Atît printre moleculele de lichid, cît și printre cele de gaz vor exista mai multe molecule cu energie cinetică mărită.

Se poate construi un raționament mecanicist valabil, dar el trebuie să se bazeze pe procesul respectiv, așa cum se desfășoară el la echilibru (și nu pe comportarea unui sistem la neechilibru, cum este cazul lichidului care se evaporă). Un asemenea raționament însă nu mai oferă ocazia de a prezenta elevului cei doi factori care stabilesc *toate* echilibrele și anume tendința de energie minimă opusă tendinței de dezordine maximă, aceasta din urmă fiind dependentă de temperatură.

Este bine să se discute acum comportarea gazelor reale, ca o modificare a curbei PV a unui gaz ideal. Dacă presupunem forțe relativ puternice de atracție între molecule, fenomenele pe care tocmai le-am discutat dau curbele reprezentate prin liniile pline din figura 5-1 (din dreapta). Liniile punctate arată comportarea unui gaz ideal.

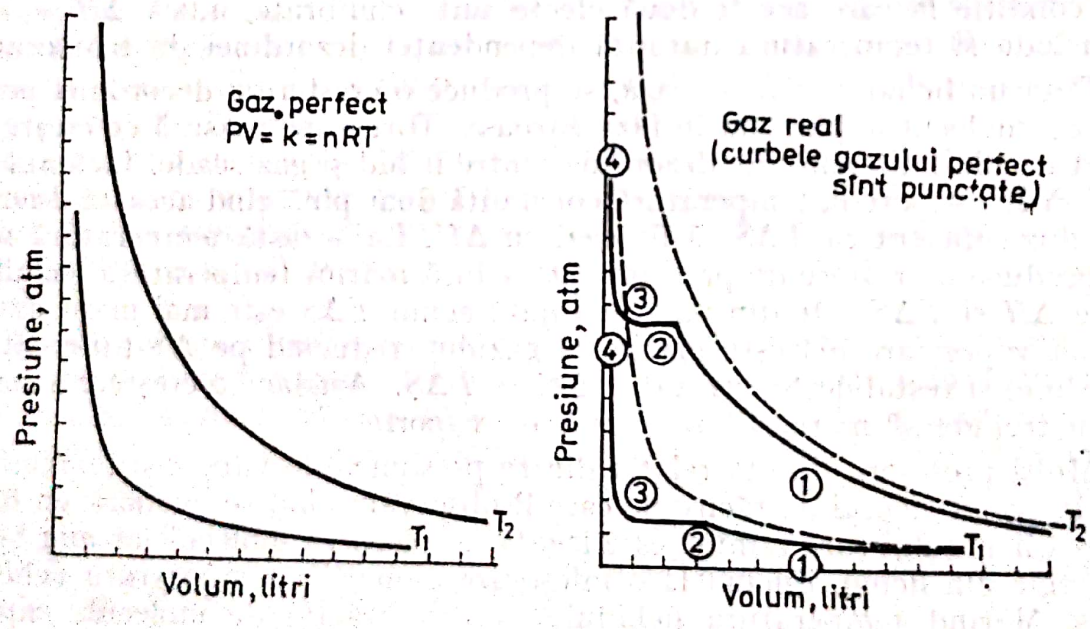


Fig. 5-1. Variația presiunii în funcție de volum la gaze

În punctul 1, abaterea de la curba ideală începe să devină mai evidentă, iar în punctul 2 începe condensarea vaporilor, care se continuă pînă cînd s-a consumat toată cantitatea de vapori (punctul 3). După punctul 3, încercările de a reduce în continuare volumul duc doar la o creștere mai rapidă a presiunii

Scanned with OKEN Scanner

sistemului, deoarece moleculele se găsesc în contact direct. Dreapta dintre punctele 3 și 4 arată că lichidele au o compresibilitate foarte mică, o proprietate pe care o folosim la sistemele de frîne hidraulice.

Dacă mărim temperatura sistemului nostru pînă la T_2, teoria cinetică ne arată că moleculele se deplasează mai rapid. Rezultă că moleculele trebuie aduse mai aproape unele de altele pentru ca forțele de atracție intermoleculare să fie suficient de puternice pentru a depăși energia cinetică a moleculelor și a forma o fază condensată. Asemenea raționamente sugerează că la temperatura mai ridicată, T_2, faza lichidă va apărea la un volum mai mic (presiune mai mare) decît la temperatura mai joasă, T_1. Forma curbei superioare pentru T_2 este prezisă de modelul folosit și a fost verificată experimental.

Este plăcut să constați că toată această comportare incluzînd formele aproximative ale curbelor la T_1 și T_2 este sugerată de corecția van der Waals a ecuației gazului ideal.

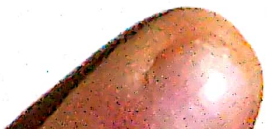
Această ecuație modificată dă o metodă pentru a determina mărimea moleculelor, deoarece termenul b poate fi interpretat ca o măsură a dimensiunii moleculelor. Din b se poate calcula raza unei sfere a cărui volum este egal cu volumul molecular. Valoarea calculată este o aproximare a razei van der Waals a moleculei.

Înainte de a trece mai departe, vom mai aminti doar o ultimă problemă legată de teoria cinetică a lichidelor. Datorită dificultăților determinate de dimensiunea și forma moleculară, deoarece forțele de atracție intermoleculare sînt deosebit de specifice față de formă și direcție și deoarece mișcările în stare lichidă nu sînt ușor de separat și identificat, studiul cantitativ detaliat al lichidelor este mult mai dificil decît cel al gazelor. Cunoștințele noastre pînă în momentul de față lasă mult de dorit.

Presiunea de vapori, temperaturile de fierbere și congelare ale lichidelor pure

Raționamentele pe care le-am făcut arată că pentru o temperatură dată, lichidul și vaporii se pot afla în echilibru doar la o anumită presiune (adică P_1 corespunzătoare lui T_1 din figura 5-1). Observați de asemenea că o modificare a temperaturii schimbă presiunea de echilibru (adică P_2 corespunzătoare lui T_2 din figura 5-1). Vom putea astfel reprezenta presiunea echilibrului vapori-lichid în raport cu temperatura sistemului. O asemenea curbă este prezentată în figura 5-2. Reiese foarte clar că această curbă trebuie să-și aibă originea la temperatura de congelare a lichidului. Sub temperatura de congelare T_c, substanța este un solid, care se află în echilibru cu vaporii de deasupra lui. Solidul are o presiune de vapori măsurabilă, după cum se vede din linia punctată din figură. Presiunea de vapori crește pe măsură ce se mărește temperatura. Punctul B corespunde condițiilor critice discutate la p. 89 și în continuare.

În mai multe locuri din Manual și în acest ghid ne-am referit accidental cu diverse ocazii la temperatura de fierbere. Ca și arderea lumînării, noțiunea de fierbere este foarte obișnuită. Poate am putea profita din nou de pe urma unei analize mai adînci a fenomenului. Experimental, fierberea se caracterizează prin formarea de bule în lichid. (Cel mai bine ar fi dacă l-ați putea face pe elev să afirme el acest lucru în cadrul discuției cu clasa). Bulele se ridică apoi la suprafață și se sparg. În ce condiții se pot forma asemenea bule? Pentru a răspunde la această întrebare să examinăm situația care există în interiorul



Scanned with OKEN Scanner

unei bule sferice într-un lichid pur, prezentată în figura 5-3. Bula, dacă se formează din lichidul pur, conține numai molecule gazoase din substanța pură. Aceste molecule gazoase se află în mișcare rapidă, dezordonată, și exercită o presiune îndreptată spre exterior asupra suprafeței interioare a bulei. Această presiune spre exterior a vaporilor este contrabalansată de presiunea dirijată

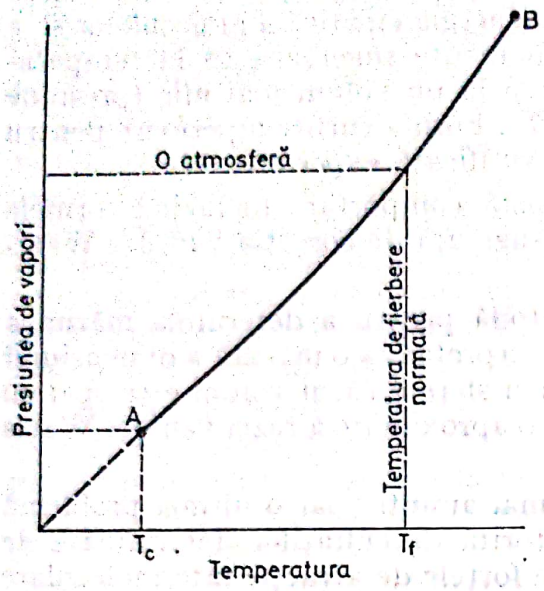


Fig. 5.-2. Diagrama generală presiune-temperatură

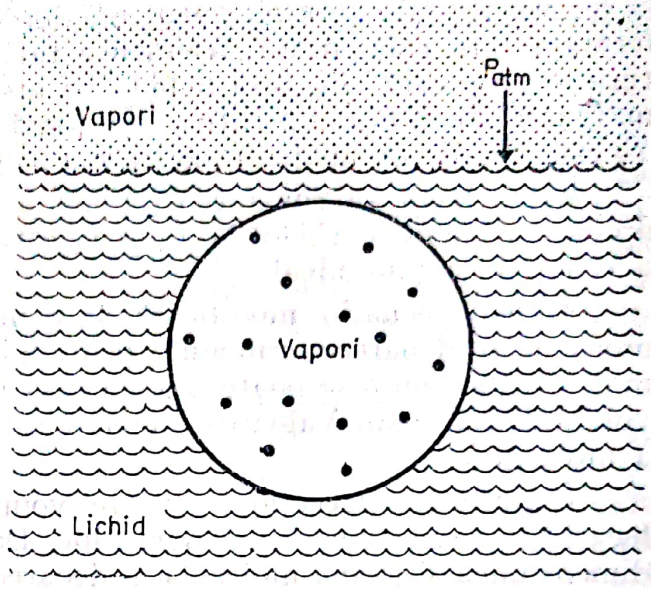


Fig. 5-3. Formarea de bule în procesul de fierbere

spre interior a lichidului. Deoarece presiunea care apasă în jos asupra unei bule care se găsește imediat sub suprafață este aproape egală cu presiunea atmosferică de deasupra lichidului, putem defini convenabil temperatura de fierbere ca fiind acea temperatură la care presiunea de vapori a lichidului este egală cu presiunea de deasupra suprafeței lichidului. La *temperatura de fierbere normală*, presiunea de deasupra suprafeței este 760 mm Hg (vezi figura 5-3).

Uneori, în discuția despre fierbere, se mai pune și o altă întrebare. Uneori elevii se miră de ce nu fierbe tot lichidul odată atunci cînd s-a atins temperatura de fierbere. Aceasta este o problemă de viteză. Discuția anterioară oferă cel puțin doi parametri importanți în tratarea acestei probleme. Modelul nostru cinetic al unui lichid arată clar că la fierbere moleculele care se mișcă cel mai rapid părăsesc lichidul, iar pentru a accelera moleculele mai lente rămase în faza lichidă trebuie furnizată căldură lichidului. Transferul de căldură poate fi un proces lent. Un al doilea parametru care poate întîrzia fierberea este nuclearea lentă (formarea de bule). Efectele acestui al doilea factor pot fi extrem de importante și uneori producătoare de accidente.

Dacă revenim la curba presiunii de vapori a lichidului din figura 5-2, se pune și o altă problemă importantă care poate interesa pe elevii care vor să aprofundeze acest studiu. De aceea, ceea ce urmează nu este recomandat pentru o discuție generală cu toată clasa. Curba presiune de vapori — temperatură se continuă la infinit sau se va întrerupe brusc atunci cînd se atinge o anumită temperatură definită? Modelul nostru cinetic al lichidelor oferă un răspuns clar. Așa cum s-a observat mai înainte, principala diferență între lichid și vapori este numărul de molecule pe unitatea de volum. Pe măsură ce crește temperatura, moleculele de lichid vibrează mai energic, iar lichidul își mărește încet volumul; ca rezultat, pe măsură ce *crește* temperatura, *scade* numărul de molecule pe unitatea de volum în *faza lichidă*. În același timp, o creștere a

Scanned with OKEN Scanner

temperaturii *mărește* numărul de molecule pe unitatea de volum în *faza de vapori*, deoarece mai multe molecule posedă suficientă energie pentru a depăși forțele intermoleculare de atracție. La o anumită temperatură, va dispărea diferența dintre faza de vapori și faza lichidă. De exemplu, densitatea și tensiunea superficială ale gazului și lichidului devin identice. Suprafața lichid-vapori dispare, iar cele două stări nu mai pot fi diferențiate ca două faze separate. Temperatura la care se produce acest lucru este cunoscută ca *temperatura critică* a substanței. Presiunea de vapori a lichidului la temperatura critică este *presiunea critică*. Curba presiunii de vapori trebuie deci să crească pînă la temperatura critică și apoi să se întrerupă brusc în punctul B din figura 5-2.

Ne putem pune întrebări și despre un alt aspect al exemplului de mai sus. Ne referim la lichid, presupunînd că se află la o presiune constantă de 1 atmosferă, dar în schimb presiunea de vapori a lichidului scade mult sub o atmosferă pe măsură ce se micșorează temperatura sub temperatura de fierbere la presiunea normală. Moleculele din interiorul fazei lichide nu pot face diferențierea între presiunea produsă de ciocnirile moleculelor de aer pe suprafața lichidului și presiunea rezultată din ciocnirile moleculelor de vapori. Prin urmare, masa de lichid se comportă ca și cum s-ar afla la o presiune de o atmosferă de vapori puri. Cu toate acestea, la suprafața lichid-vapori, echilibrul există doar între moleculele de vapori și de lichid; moleculele de aer sînt neesențiale pentru echilibru. Din acest motiv putem considera presiunea totală care acționează asupra lichidului ca fiind constituită din presiunea parțială a vaporilor plus presiunea parțială a aerului de deasupra sistemului.

RĂSPUNSURI LA EXERCIȚII ȘI PROBLEME

Exercițiul 5-1

Calculați aproximativ cîtă energie se pune în libertate cînd pe o arie de 10^{11} cm^2 (adică 10 km^2) nivelul ploii este 1 cm. Densitatea apei este 1 g/cm^3.

Răspuns

$$\text{moli } H_2O = (1\text{ cm})\,(10^{11}\text{ cm}^2)\left(\frac{1\text{ g}}{\text{cm}^3}\right)\left(\frac{1\text{ mol}}{18\text{ g } H_2O}\right) = 5{,}6\times10^9 \text{ moli } H_2O$$

$$\text{Energia degajată} = \left(9{,}7\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}\right)(5{,}6\times10^9 \text{ moli}) = 54\times10^9 \text{ kcal sau}$$

$$5{,}4\times10^{10} \text{ kcal}$$

Exercițiul 5-2

Să presupunem că un mol de apă se evaporă într-o zi. Aproximativ cîte molecule părăsesc lichidul într-o secundă?

Răspuns

$$1\text{ zi} = \left(60\frac{\text{sec}}{\text{min}}\right)\left(60\frac{\text{min}}{\text{oră}}\right)\left(24\frac{\text{ore}}{\text{zi}}\right) = 8{,}6\times10^4$$

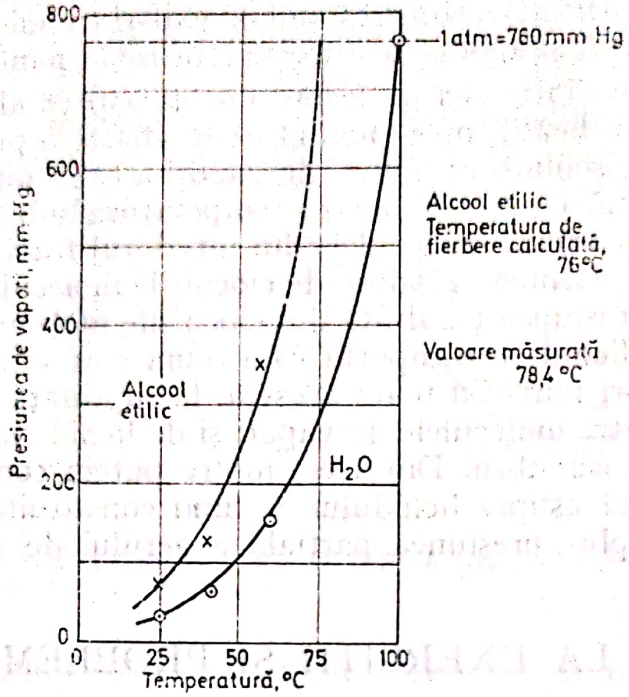
$$\frac{6{,}0\times10^{23} \text{ molecule evaporate/zi}}{8{,}6\times10^4 \text{ sec/zi}} = 7\times10^{18} \text{ molecule evaporate}$$

Scanned with OKEN Scanner

Exercițiul 5-3

Comparați datele de presiune de vapori a apei și a alcoolului etilic pentru a evalua temperatura de fierbere a alcoolului etilic.

Răspuns



Problema 1

Cînd o minge este aruncată drept în sus, în care punct sau puncte ale traiectoriei sale va avea:

(a) energie potențială maximă?
(b) energie cinetică maximă?
(c) energie potențială minimă?
(d) energie cinetică minimă?

Răspuns

(a) La punctul maxim al parcursului.
(b) La început. Dacă nu ar exista rezistența aerului, va avea energie cinetică maximă și la sfîrșitul parcursului.
(c) La sfîrșit, cînd se găsește la nivelul pămîntului.
(d) La punctul maxim al parcursului, cînd își inversează sensul de mișcare.

Problema 2

Discutați energia potențială și cinetică pe care o are un schior:
(a) cînd se agață de schi-lift,
(b) cînd se îndreaptă spre startul pîrtiei,
(c) cînd coboară pe schiuri și ajunge în partea de jos a pîrtiei de schi.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

	Energie potențială	*Energie cinetică*
(a)	zero sau aproape zero	medie
(b)	crește	medie
(c)	descrește	poate fi mare sau mică depinzînd de felul în care coboară pe pîrtie.

Problema 3

Discutați diversele tipuri de energie implicate cînd vă urcați cu ascensorul la etajul al zecelea al unei clădiri.

Răspuns

Cînd intrați în ascensor, aveți o energie potențială mică, dar în schimb aveți o anumită energie cinetică rezultată din mers. Apăsați pe buton și, pe moment, energia potențială și cinetică sînt mici. Ca rezultat al legăturilor electrice, energia potențială electrică din cablu este transformată, într-un motor, în mișcarea cinetică a motorului. Acesta se rotește și deplasează ascensorul în sus; în acest mod energia se împarte. O parte devine energia cinetică a ascensorului în mișcare și o altă parte devine energia potențială, cînd ascensorul este ridicat de la nivelul pămîntului. Cînd se ajunge la etajul al zecelea, cabina se oprește. Ieșiți din ea consumînd energia cinetică generată de acțiunea musculară, luînd o parte din energia potențială a ascensorului.

Problema 4

Un baraj stochează apă. Se poate spune că stochează și energie. Explicați de ce.

Răspuns

Barajul stochează energie, menținînd apa la un anumit nivel deasupra celui pe care l-ar fi avut în mod natural. Și o cornișă care susține o stîncă stochează de asemenea energie, dar nu în modul în care să permită utilizarea acestei energii. „Căderea" de apă stocată într-un baraj este ușor de controlat, astfel încît energia sa potențială poate fi utilizată.

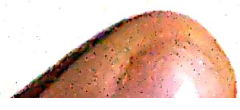
Problema 5

Cîtă energie calorică trebuie eliminată pentru a congela o tavă pentru gheață plină cu apă la 0°C, dacă tava conține 540 g apă? Ce se întîmplă cu această energie calorică?

Răspuns

$$\left(\frac{540\text{ g } H_2O}{18\text{ g/mol}}\right)\left(\frac{1{,}44\text{ kcal}}{\text{mol}}\right) = 43{,}3 \text{ sau aprox. } 43 \text{ kcal de eliminat.}$$

Energia calorică este eliminată din frigider în cameră.



Scanned with OKEN Scanner

Problema 6

Comparați energia potențială a 10 g de apă solidă și a 10 g de apă lichidă, ambele probe la 0°C.

Răspuns

Pentru a transforma gheața în lichid trebuie adăugată energie. Temperatura este constantă; deci această energie se găsește ca energie potențială.

Problema 7

Un cilindru metalic, avînd temperatura inițială de 25°C, este plasat într-un vas izolat conținînd apă și gheață pisată. După ce sistemul a atins echilibrul termic, mai rămîne încă gheață netopită.

(a) Care este temperatura de echilibru a cilindrului metalic?
(b) Ce se întîmplă cu energia cedată de cilindrul metalic?
(c) Dacă s-au topit 20 g gheață, cîtă energie a fost cedată de cilindru?

Răspuns

(a) 0°C
(b) Topește o parte din gheață
(c) $\left(\frac{20 \text{ g gheață}}{18 \text{ g/mol}}\right)(1{,}44 \text{ kcal/mol}) = 1{,}6 \text{ kcal cedate}$

Problema 8

Cînd temperatura coboară sub 0°C, fructele pomilor fructiferi dintr-o livadă pot fi uneori protejate udînd abundent livada. De ce?

Răspuns

Apa este răcită de aer pînă ajunge la 0°C; apoi, pentru a îngheța apa, trebuie îndepărtată căldura de topire. Dacă aerul este rece, el va fi încălzit de căldura degajată. Rezultatul global poate fi un echilibru în care apa, aerul și deci și fructele se vor găsi la circa 0°C în loc de a se afla la o temperatură mai joasă la care fructele ar îngheța.

Problema 9

Într-o experiență, se lasă 100 g apă la 80°C să interacționeze cu gheață (la 0°C). Se folosește suficientă gheață pentru a răci apa la 0°C. Gheața și apa sînt introduse într-un vas izolat, astfel încît întreaga energie cedată de apă topește gheața. După ce sistemul atinge echilibrul la 0°C, rezultă 200 g apă lichidă.

(a) Cîtă gheață s-a topit?
(b) Cîtă energie este cedată de cele 100 g apă în cursul răcirii de la 80°C la 0°C?
(c) Cîtă energie este necesară pentru a topi 1,0 g gheață?
(d) Cîtă energie este necesară pentru a topi 1,0 mol de gheață?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

(a) 100 g

(b) (variația de temperatură de 80°C) $\left(\frac{1 \text{ cal}}{\text{g} \cdot \text{grad}}\right)$ (100 g) $\left(\frac{1 \text{ kcal}}{1000 \text{ cal}}\right)$ = 8 kcal

(c) $\frac{8 \text{ kcal}}{100 \text{ g gheață topită}}$ = 0,08 kcal/g gheață topită

(d) (0,08 kcal/g)(18 g/mol) = 1,44 sau aprox. 1,4 kcal/mol

Notă: Important în această problemă este să se calculeze valoarea căldurii molare de topire din datele experimentale și nu de a folosi de-a gata valoarea 1,44 în calcule.

Problema 10

Ce cantitate de gheață trebuie adăugată la 540 g de apă la 25°C pentru a răci apa la 0°C fără să mai rămînă gheață?

Răspuns

(540 g H_2O) $\left(\frac{1 \text{ cal}}{\text{g} \cdot \text{grad}}\right)$ (variație de 25°C) = $\left(\frac{x \text{ grame gheață}}{18 \text{ g/mol}}\right)\left(1440 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}\right)$

$x = \frac{(540)\,(18)\,(25)}{1440}$ = 168 sau aprox. 170 g gheață

Problema 11

Un lichid este încălzit la temperatura sa de fierbere. Deși se continuă încălzirea (adică se adaugă energie) temperatura lichidului nu mai crește. Explicați de ce.

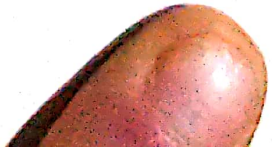
Răspuns

Căldura este necesară pentru a vaporiza lichidul; deci un gaz are mai multă energie decît lichidul din care provine. Cînd lichidul fierbe, energia adăugată (sub formă de căldură) este utilizată pentru a separa moleculele lichidului și nu pentru a mări temperatura.

Dacă doriți să anticipați noțiunile prezentate în capitolul 11, puteți menționa că lichidul are o energie mai scăzută decît gazul deoarece moleculele se atrag între ele. Prin urmare, căldura de vaporizare mărește *energia potențială* a moleculelor cînd ele trec în faza gazoasă. Este incorectă afirmația: „căldura de vaporizare mărește energia cinetică a moleculelor cînd ele se vaporizează", deoarece lichidul și vaporii se găsesc la aceeași temperatură, deci moleculele lor posedă *aceeași* distribuție a energiei cinetice.

Problema 12

Care este cantitatea maximă de energie calorică pe care o puteți pierde cînd un gram de apă se evaporă de pe piele?



Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Cînd apa se vaporizează, absoarbe 10 kcal/mol. De aceea

$$1\text{ g} \times \frac{1\text{ mol}}{18\text{ g } H_2O} = 0{,}056\text{ moli}$$

$$0{,}056\text{ moli} \times \frac{10\text{ kcal}}{\text{mol}} = 0{,}56\text{ kcal}$$

Problema 13

Ce credeți că va provoca o arsură mai gravă, un gram de H_2O (g) la 100°C sau un gram de $H_2O(l)$ la 100°C?

Răspuns

Gazul (aburul). Pe măsură ce se răcește el va ceda căldură, la fel ca și proba de apă lichidă, dar în plus, gazul va ceda și căldura de lichefiere.

Problema 14

Înainte de a fi introduse în camera de combustie, lichidele folosite drept combustibil pentru rachete sînt circulate de-a lungul pereților exteriori ai acestei camere. Ce avantaje oferă acest sistem?

Răspuns

(a) Pereții camerei sînt răciți pe măsură ce lichidul se vaporizează, ceea ce permite utilizarea pe perioade mai lungi a dispozitivului (se mărește timpul de exploatare).

(b) Căldura absorbită provoacă vaporizarea combustibilului lichid, ceea ce este de dorit pentru procesul de combustie. Vaporii ard mai rapid decît lichidul și astfel în camera de combustie nu se mai consumă energie utilă pentru a vaporiza lichidul.

Problema 15

Cînd se consumă mai multă energie, la vaporizarea unui mol de apă lichidă sau la descompunerea unui mol de apă prin electroliză? Explicați de ce.

Răspuns

Observați că: (a) vaporizarea este o transformare de fază, iar (b) descompunerea este o reacție chimică, caracterizată prin efecte calorice mai mari. În (a) moleculele de apă sînt doar separate unele de altele. În (b) moleculele de apă sînt separate în atomi, rupîndu-se legăturile. Căldurile consumate în procesele (a) și (b) pot fi luate din Manual: căldura de vaporizare se găsește la paragraful 5-3, iar căldura de descompunere este inversul căldurii de formare, dată în paragraful 3-1.

$$H_2O(l) + 9{,}7\text{ kcal} \longrightarrow H_2O(g)$$

$$H_2O(l) + 68\text{ kcal} \longrightarrow H_2(g) + 1/2\ O_2(g)$$

Scanned with OKEN Scanner

Problema 16

Găsiți explicații plauzibile pentru corelația dintre temperatura de fierbere și căldura molară de vaporizare a lichidelor dată în Tabelul 5-2.

Răspuns

Temperatura de fierbere crește dacă moleculele sînt menținute prin forțe mai puternice. Din același motiv este necesară o cantitate mai mare de energie pentru a vaporiza lichidul. Tabelul 5-2 se găsește la p. 76 din Manual.

Problema 17

Două din metodele propuse pentru transformarea apei de mare în apă potabilă sînt evaporarea sau congelarea (înghețarea) apei. Care proces consumă mai multă energie?

Răspuns

Congelarea implică eliminarea a 1,44 kcal/mol. Fierberea necesită un consum de 9,7 kcal/mol, odată ce apa a ajuns la 100°C. Congelarea este probabil mai ieftină.

Problema 18

Datorită conductibilității sale termice excelente, s-a propus utilizarea sodiului lichid ca lichid de răcire în centralele nucleare.

(a) În ce interval de temperatură se poate folosi sodiul într-un sistem de răcire care lucrează la o presiune de o atmosferă?

(b) Cîtă căldură se va absorbi per kilogram de sodiu pentru a topi metalul solid cînd se pune în funcțiune sistemul de răcire?

(c) Cîtă căldură se va absorbi per kilogram de sodiu dacă temperatura crește prea mult și sodiul se vaporizează? Folosiți datele din Tabelele 5-1 și 5-2.

Răspuns

(a) 98—889°C. Limita inferioară de temperatură este stabilită de punctul la care îngheață agentul de răcire (98°C), iar limita superioară de temperatura la care presiunea de vapori atinge 1 atmosferă, adică temperatura de fierbere (889°C).

(b) Numărul de moli într-un kilogram este

$$\frac{1000\ \text{g}}{23{,}0\ \text{g/mol}} = 43{,}5\ \text{moli}$$

Căldura necesară pentru a topi 43,5 moli de Na(s) este

$$\left(43{,}5\ \frac{\text{moli}}{\text{kg}}\right)\left(0{,}63\ \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}\right) = 27\ \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$$

(c) Căldura necesară pentru a vaporiza 43,5 moli de Na(s) este

$$\left(43{,}5\ \frac{\text{moli}}{\text{kg}}\right)\left(24{,}1\ \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}\right) = 1050\ \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$$

Scanned with OKEN Scanner

Problema 19

De obicei se folosește apa ca agent de răcire în instalațiile de forță. Repetați problema 18 folosind un kilogram de apă în locul sodiului. Comparați rezultatele obținute cu cei doi agenți de răcire.

Răspuns

(a) 0—100°C. Pe cînd sodiul poate fi utilizat pînă aproape de 900°C, apa se poate utiliza doar pînă la 100°C. Totuși există un dezavantaj al sodiului și anume sodiul îngheață cînd încălzirea instalației se întrerupe și temperatura scade la temperatura camerei.

(b) Numărul de moli dintr-un kilogram este

$$\frac{1000\text{g}}{18\ \text{g/mol}} = 55{,}5\ \text{moli}$$

Căldura necesară pentru a topi 55,5 moli de gheață este

$$\left(55{,}5\ \frac{\text{moli}}{\text{kg}}\right)\left(1{,}44\ \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}\right) = 80\ \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$$

Pentru a topi sodiul sînt necesare doar 27 kcal. Observați că această căldură trebuie furnizată pentru „pornirea" sistemului de răcire cu sodiu deoarece sodiul se solidifică la „întrerupere". Apa nu îngheață la „întrerupere".

(c) Căldura necesară pentru a vaporiza 55,5 moli de apă este

$$\left(55{,}5\ \frac{\text{moli}}{\text{kg}}\right)\left(9{,}7\ \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}\right) = 538\ \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$$

Aceasta este aproximativ jumătate din căldura care ar fi absorbită prin vaporizarea unei mase egale de sodiu.

Problema 20

Cîte grame de gheață pot fi topite cu energia obținută prin condensarea a 18,0 g de abur la 100°C și răcire la 0°C? Care energie este mai mare: cea obținută prin condensarea aburului sau cea degajată cînd apa se răcește de la 100°C la 0°C?

Răspuns

$$\left(\frac{18{,}0\ \text{g}\ H_2O\ (g)}{18{,}0\ \text{g/mol}}\right)\left(9{,}7\ \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}\right) = 9{,}7\ \text{kcal rezultate la condensare}$$

$$(18{,}0\ \text{g}\ H_2O(g))\ (100°\text{C})\left(\frac{1\ \text{cal}}{\text{g}\cdot\text{grad}}\right)\left(\frac{1\ \text{kcal}}{1000\ \text{cal}}\right) = 1{,}8\ \text{kcal degajate prin răcire}$$

Căldura degajată la condensare este mult mai mare decît la răcire. Energia totală disponibilă pentru topirea gheței = 11,5 kcal

$$\left(\frac{\text{g gheață topită}}{18{,}0\ \text{g/mol}}\right)(1{,}44\ \text{kcal/mol}) = 11{,}5\ \text{kcal}$$

$$\text{gheață topită} = \frac{(11{,}5)\ (18)}{1{,}44} = 144\ \text{sau aprox. } 140\ \text{g.}$$

Scanned with OKEN Scanner

Problema 21

Prin condensarea unei probe de abur la 100°C rezultă 180 g de apă tot la 100°C. Toată energia calorică este folosită pentru a vaporiza benzenul (C_6H_6). Acest procedeu furnizează 1030 g benzen gazos la temperatura sa de fierbere.

(a) Căldura molară de vaporizare a C_6H_6 este mai mare sau mai mică decît a H_2O?

(b) Care este căldura molară de vaporizare a benzenului?

Răspuns

(a) $\left(\frac{1030 \text{ g benzen}}{78 \text{ g/mol}}\right) = 13{,}2 \text{ moli benzen}$

$\left(\frac{180 \text{ g } H_2O}{18 \text{ g/mol}}\right) = 10 \text{ moli } H_2O$

Aceeași cantitate de căldură vaporizează mai mulți moli de benzen (13,2) decît de apă (10). De aceea căldura molară de vaporizare este *mai mică* per mol de benzen.

(b) (10 moli H_2O) (9,7 kcal/mol) = 97 kcal obținute din H_2O

(13,2 moli benzen) (ΔH_{vap}) = 97 kcal

$\Delta H_{vap} = 7{,}3$ kcal/mol benzen

Problema 22

De ce temperatura de fierbere a apei este mai mică la o altitudine de 1 700 metri decît la nivelul mării?

Răspuns

La altitudine mai mare, presiunea atmosferică este mai mică (circa 630 mm Hg) decît la nivelul mării (circa 760 mm Hg). Deoarece orice lichid fierbe la o temperatură la care presiunea sa de vapori este egală cu presiunea mediului înconjurător (presiunea atmosferică) este necesară o presiune de vapori mai mică pentru a fierbe la o altitudine mai mare. Deoarece presiunea de vapori a tuturor lichidelor crește pe măsură ce se mărește temperatura, pentru a fierbe apa la o altitudine mai mare este necesară o temperatură mai scăzută (de fapt apa va fierbe la cota 1700 la o temperatură în jur de 95°C).

Problema 23

Atît tetraclorura de carbon, CCl_4, cît și mercurul, Hg, sînt lichide, vaporii lor fiind foarte toxici cînd îi inspirăm. Dacă se răstoarnă o sticlă cu CCl_4, pericolul poate fi evitat prin simpla aerisire a încăperii peste noapte. Dacă însă se varsă Hg trebuie adunate toate picăturile de lichid cu un dispozitiv de aspirare. Explicați de ce.

Răspuns

Tetraclorura de carbon are o presiune mare de vapori (100 mm la 23°C). Deci „aerisirea" camerei peste noapte permite evaporarea și prin urmare

îndepărtarea CCl_4. Mercurul are o presiune de vapori atît de scăzută (10^{-3} mm Hg la 25°C) încît se evaporă foarte lent. Picăturile de lichid și pericolul corespunzător de otrăvire vor persista chiar și după mai multe săptămîni de „aerisire" a încăperii.

Problema 24

Care va fi presiunea de vapori a apei măsurată la 100°C pe suprafața Lunii în comparație cu presiunea de vapori a apei la aceeași temperatură pe Pămînt?

Răspuns

Presiunea de vapori a apei la 100°C pe Lună va fi aceeași ca și pe Pămînt sau în oricare alt loc. Totuși, pe Lună va fi necesar un dispozitiv pentru a menține cei 760 mm Hg. Lipsa de atmosferă pe Lună înseamnă că apa va fierbe la o temperatură foarte scăzută dacă nu se află într-un vas închis.

Problema 25

Explicați de ce alimentele așezate într-un congelator tind să se usuce dacă sînt lăsate neacoperite.

Răspuns

La orice temperatură, apa are o anumită presiune de vapori. Vaporii se îndepărtează continuu prin congelarea pe serpentinele de răcire. Astfel, tinzîndu-se să se atingă valoarea de echilibru a presiunii de vapori, din ce în ce mai multă apă se va evapora din alimente.

Problema 26

De ce unele procedee de fabricare a unor alimente, ca rafinarea zahărului, folosesc evaporarea la presiune redusă?

Răspuns

Evaporarea la presiune redusă permite utilizarea de temperaturi joase. Zahărul și alte alimente nu se alterează la temperaturi joase, dar în schimb nu pot rezista la încălzirea necesară pentru a evapora rapid apa la presiunea de o atmosferă.

Problema 27

Presiunea de vapori a unui lichid crește odată cu creșterea temperaturii. Menționați două cauze moleculare ale creșterii presiunii de vapori.

Răspuns

O temperatură mărită înseamnă în medie o energie cinetică mai mare a moleculelor. Prin urmare, mai multe molecule vor trece în faza de vapori și se vor deplasa mai rapid. Ambele efecte vor contribui la creșterea presiunii de vapori.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 28

Într-o experiență, un balon cu fund rotund de 500 ml a fost umplut pe jumătate cu apă. Apa s-a încălzit și s-a fiert cîteva minute, umplînd balonul cu vapori de apă. Balonul a fost astupat și răcit rapid cu un curent de apă rece. Explicați de ce apa fierbe cînd se răcește balonul.

Răspuns

Pe măsură ce balonul se răcește, apa aflată în stare gazoasă se condensează, producînd o presiune redusă deasupra apei lichide. Presiunea de vapori a apei calde este mai mare decît presiunea scăzută creată, astfel încît se produce fierberea. Un lichid fierbe cînd presiunea sa de vapori este egală (sau mai mare) cu presiunea care se opune.

Problema 29

Se încălzește un bidon de tablă subțire cu o capacitate de cîțiva litri conținînd o cantitate mică de apă. După ce apa a fost lăsată să fiarbă cîteva minute, pentru a umple bidonul cu vapori de apă, se astupă bidonul cu un bușon etanș. La răcire, bidonul se turtește. Explicați de ce.

Răspuns

Apa de răcire provoacă condensarea apei aflată în stare gazoasă din bidon, producînd o presiune scăzută. Pereții bidonului nu sînt destul de rezistenți pentru a suporta diferența de presiune dintre presiunea atmosferică (circa 760 mm Hg) din exterior și presiunea scăzută (30—60 mm Hg) din interior.

Unii elevi pot întreba de ce balonul din problema 5-28 nu se sparge cînd se face aceeași experiență. Pereții balonului sînt mai groși și suficient de rezistenți pentru a suporta diferența de presiune.

Problema 30

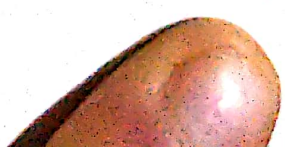
Numiți două substanțe solide care au o presiune de vapori suficient de ridicată la temperatura camerei încît prezența lor să poată fi detectată prin miros.

Răspuns

Naftalina, *para*-diclorobenzenul (insecticid), camforul, lemnul de santal (mirosul provine de la uleiurile naturale din lemn), iodul.

PROBLEME PROPUSE PENTRU TEST

Următoarele întrebări sînt propuse pentru o probă de control la care se permite folosirea Manualului. Ele sînt mai multe decît este necesar și de aceea trebuie efectuată o selecție.



Scanned with OKEN Scanner

Întrebările 1 și 2 se referă la o experiență în care cuprul solid se încălzește pînă la topire.

$$3{,}11 \text{ kcal} + \text{Cu(s)} \longrightarrow \text{Cu}(l) \qquad \text{t.t.} = 1083°\text{C}$$

Cuprul lichid este încălzit pînă se transformă în vapori.

$$72{,}8 \text{ kcal} + \text{Cu}(l) \longrightarrow \text{Cu(g)} \qquad \text{t.f.} = 2582°\text{C}$$

1. Cîtă căldură este necesară pentru a topi 6,35 g Cu?

Răspuns: 311 calorii

2. Cîtă căldură este necesară pentru a vaporiza 6,35 g Cu?

Răspuns: 7280 calorii

În răspunsurile la întrebările 3-5 referiți-vă la sistemul descris mai jos.

Un balon este pe jumătate umplut cu o soluție 1,00 *M* de carbonat de sodiu, Na_2CO_3, conținînd apă solidă (gheață) care plutește. Sistemul se lasă să stea suficient timp pentru a ajunge la echilibru. Balonul este închis cu un dop.

3. Cîte faze sînt prezente în sistem? (Neglijați balonul și dopul).

Răspuns: Trei. Cele trei faze sînt:

(1) faza gazoasă de deasupra lichidului;
(2) apa solidă;
(3) soluția de sare de sodiu.

4. Care din aceste faze prezente este o substanță pură?

Răspuns: Apa solidă.

5. Dacă gheața cîntărește 24 g, cîtă căldură va fi necesară pentru a topi gheața?

Răspuns

Căldura molară de topire a gheții este 1,44 kcal/mol.

$$1{,}44 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \times 24\,\text{g} \times \frac{1\,\text{mol}}{18\,\text{g}} = 2{,}16 \text{ kcal}$$

Următoarele două întrebări se referă la experiența descrisă mai jos.

Un balon cu pereții groși este parțial vidat pînă la o presiune de aer de 500 mm Hg. În balon se introduce o cantitate mică de benzen, suficientă pentru a rămîne ceva lichid după ce s-a stabilit echilibrul. Presiunea de vapori a benzenului la temperatura camerei, 21°C, este de circa 80 mm Hg.

Scanned with OKEN Scanner

6. Dacă se mai adaugă încă puțin benzen în balon (variația de volum este neglijabilă) cum se va modifica presiunea totală a sistemului?

Răspuns

Presiunea totală a sistemului va rămîne în esență neschimbată.

7. Dacă se mărește temperatura sistemului, ce se va întîmpla cu presiunea? De ce?

Răspuns

Presiunea sistemului va crește, deoarece atît presiunea aerului, cît și presiunea vaporilor de benzen, cresc prin încălzire.

8. Descrieți diversele stări de energie ale unei mingi de badminton care este servită, lovește plasa și cade, rămînînd în repaos pe teren.

Răspuns

Mingea primește energie potențială cînd este ridicată (deasupra terenului), iar energia cinetică este dată de rachetă. Cînd zboară spre plasă, energia potențială poate să crească (dacă mingea se înalță) sau să scadă. O parte din energie se pierde datorită frecării cu aerul. La plasă, majoritatea energiei cinetice este transferată plasei. În fine, energia potențială rămasă este pierdută cînd mingea atinge suprafața terenului.

9. Găsiți afirmația FALSĂ din următoarea serie referitoare la un lichid care fierbe.

(a) Se formează rapid bule.
(b) Presiunea de vapori trebuie să fie 760 mm Hg.
(c) Lichidul și gazul au aceeași temperatură.
(d) Lichidul absoarbe căldură fără a-și modifica temperatura.
(e) Se formează vapori.

Răspuns

Afirmația (b) este falsă. Presiunea de vapori egalează presiunea care se opune și poate avea deci valori foarte diferite.

Uneori elevii rămîn cu impresia că temperatura de fierbere și căldura de vaporizare sînt direct legate de masa de molecule sau de forțele de gravitație. Un calcul simplu al energiei necesare pentru a ridica un mol de molecule va demonstra cît de mică este această valoare. Să presupunem că trebuie să ridicăm molecule de S_8 la înălțimea de 2 m; lucrul este

$$(8 \times 32 \text{ g/mol})\ (200 \text{ cm})\ (980 \text{ cm/s}^2)$$

Rezultatul este $5{,}0 \times 10^7$ ergi/mol sau 1,2 cal/mol! Foarte puțin în comparație cu 20 160 calorii pentru energia molară totală de vaporizare. Sînt necesare energii de vaporizare mari pentru a învinge forțele van der Waals, care sînt parțial corelate cu mărimea moleculei.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 6

SOLUȚII, SOLUBILITATE ȘI IONI

SCOP ȘI METODICĂ

Acest capitol își propune să trateze patru probleme importante:

proprietățile soluțiilor
natura electrică a materiei
tipurile de compuși care sînt electroliți
solubilitatea

Fiecare subiect cuprinde cîteva noțiuni importante care vor fi folosite și mai departe. Soluțiile diferă de substanțele pure, aceste diferențe fiind dependente de natura solvitului și de concentrația sa. Modul de exprimare a concentrației este foarte important. În acest manual ne-am limitat la molaritate. Atracția dintre particulele cu sarcini opuse este o problemă fundamentală a structurii atomice și a legăturii chimice. Primele noțiuni de bază trebuie clar lămurite acum. După ce s-au înțeles proprietățile electrice, natura substanțelor ionice rezultă în mod firesc. Se va evidenția caracterul individual al ionilor. Acest lucru înseamnă că ionii nu sînt „cam la fel" cu elementul părinte, avînd doar o sarcină care să-i diferențieze. Ionii sînt specii chimice complet diferite. Ca atare, proprietățile lor nu seamănă cu ale compusului inițial. În fine, solubilitatea este o problemă de importanță practică în domeniul analizei și al producerii de chimicale. Ea va fi utilizată mai tîrziu și pentru a ilustra calculele de echilibre.

REZUMAT

După o discuție despre sistemele omogene și eterogene, se prezintă unele particularități ale soluțiilor de gaze, lichide și solide.

Se discută transformările de fază ale soluțiilor (6-1).

Se folosește concentrația molară pentru descrierea cantitativă a concentrației soluțiilor (6-2). Solubilitatea este introdusă ca limită a capacității de dizolvare (6-3).

Diferitele tipuri de soluții pe care le formează zahărul și clorura de sodiu (6-4) conduc la studiul sarcinii electrice (6-5).

Se folosește noțiunea de electron -proton pentru a lărgi sfera modelului de particule (6-6).

Pe baza structurii atomice conținînd sarcini pozitive și negative se explică proprietățile electrice ale fazelor condensate. Se introduc ionii (6-7) și se arată că ei joacă un anumit rol în unele solide (6-8).

Tipurile de compuși care formează ioni în soluție sînt clasificate ca acizi, baze și săruri (6-9).

Scanned with OKEN Scanner

Se prezintă unele reguli generale ale solubilității electroliților (6-10). Se face un rezumat recapitulativ (6-11).

NOȚIUNI NOI

1. Soluțiile se comportă diferit de substanțele pure.
2. Concentrația molară.
3. Natura soluțiilor — în special a electroliților.
4. Proprietățile electrice ale materiei: electroni și protoni.
5. Solubilitatea și indicații generale pentru compușii greu solubili.

PROGRAM ȘI MATERIAL AJUTĂTOR

Timp sugerat — 8 zile

Paragraful din text	Tema și alte lucrări	Exerciții	Probleme		
			Ușoare	Medii	Grele
	Exp. 15. Comportarea la răcire a unei soluții				
6—1	Comportarea soluțiilor în cursul transformărilor de fază		1, 2, 5	3, 4	
	Exp. 16. Formula unui precipitat				
6—2	Concentrația soluțiilor	1—3	6	7, 8	9
6—3	Solubilitatea		10—12		
	Demonstrația 19. Modele de solubilitate relativă				
	Demonstrația 20. Solubilitatea în funcție de temperatură				
6—4	Diversitatea proprietăților soluțiilor		13		
6—5	Sarcina electrică		14	15, 16	17
6—6	Modelul electron-proton		18, 19		
6—7	Proprietățile electrice ale fazelor condensate	4, 5	21, 24	22, 25	23, 26
	Demonstrația 21. Conductibilitatea electrică				
	Exp. 17. Reacția ionilor				
6—8	Solide ionice		20		
	Demonstrația 22. Efectul solventului asupra conductibilității				
6—9	Electroliți		27, 28		
	Demonstrația 23. Conductibilitatea acizilor, bazelor și sărurilor				
6—10	Solubilitatea compușilor ionici		32, 33	29, 34, 35, 37, 38	30, 31, 36
	Experiența 18. Tipuri de soluții				
6—11	Recapitulare				

Scanned with OKEN Scanner

TRATARE

La începutul acestui capitol se definesc noțiunile de omogen și eterogen și se dau cîteva exemple de soluții în fiecare din faze. Cel mai frecvent utilizate în acest curs sînt soluțiile lichide, în special substanțe solide dizolvate în apă. Cuvintele *solvit* și *solvent* produc unele încurcături. Se presupune că elevii știu în general că un solvent dizolvă ceva.

Arătați elevilor mostre de granit și de cuarț cristalin sau dintr-un alt minereu. De asemenea, arătați-le sare cristalizată, apă, glicerină, apă sărată și un amestec de sare și nisip. Folosiți aceste probe pentru a scoate în evidență semnificația cuvintelor *eterogen* și *omogen*, *fază*, *sistem* și *substanță pură*.

Următoarele exemple de soluții pot fi utile.

1. *Soluții gazoase:* oricare amestec de gaze, aerul (cu sau fără vapori de apă), gazele de eșapament, amestecul oxigen-acetilenă folosit în aparatele de sudură, amestecul oxigen-heliu pentru scafandri.
2. *Soluții solide:* aluminiul uzual conține elementul galiu sub formă de soluție solidă, argintul și aurul formează soluții solide în orice proporții.
3. *Soluții lichide:* numeroase exemple, cum ar fi băuturile carbogazoase (gaz în lichid), benzina, antigelul în apă (lichid în lichid), zahărul sau sarea în apă (solid în lichid).

Urmează

Exp. 15 COMPORTAREA LA RĂCIRE A UNEI SOLUȚII

6—1. Comportarea soluțiilor în cursul transformărilor de fază

Criteriile experimentale care permit diferențierea unei substanțe pure de o soluție sînt cel mai bine discutate prin exemple. Obțineți date similare celor prezentate în fig. 6-1 (Manual) pentru apa pură și pentru o soluție de sare în apă sau de glicerină în apă. Dacă proba de apă pură și soluția de glicerină se lasă peste noapte în congelatorul unui frigider, puteți demonstra totodată și purificarea prin cristalizare deoarece cristalele de gheață care rezultă vor fi apă pură în soluție de glicerină. Se pot face ușor demonstrații de distilare.

Puteți începe o interesantă discuție filozofică cu clasa privind problema purității.

Cînd este apa pură? Cum știm acest lucru? Aceeași probă de apă va mai rămîne pură și dacă vom folosi și alte teste mai sensibile pentru impurități? Ce înseamnă cînd pe etichete scrie că un produs este 99% pur? Pur în ce sens? Pe baza cărui test? Este oare important să fie atît de pur? Referiți-vă din nou la paragraful 1-8 cu privire la incertitudine.

Transformarea de fază lichid-solid (congelare) ajută la demonstrarea diferențelor de comportare a soluțiilor față de substanțele pure. Cristalizarea este un procedeu foarte uzual de purificare a substanțelor chimice. Acest lucru este ilustrat în fig. 6-3 din Manual.

Urmează

Exp. 16 FORMULA UNUI PRECIPITAT

Scanned with OKEN Scanner

6 –2. Exprimarea concentrației soluțiilor

Există mai multe procedee de exprimare a concentrației unei soluții. În acest curs se folosește un singur procedeu. Este mai simplu și legat de metoda molului de rezolvare a problemelor cantitative. De aceea, exprimați toate concentrațiile prin molaritate. Terminologia trebuie tratată prin prisma utilității sale și nu ca un scop în sine. Dacă îl faceți pe elev să înțeleagă foarte bine cum se face o soluție 1 *M*, este probabil că el își va reaminti mai ușor acest lucru decît o definiție terminologică. Acesta este scopul figurii 6-4 din Manual.

6 –3. Solubilitatea

Scopul urmărit în acest paragraf este să dezvolte înțelegerea intuitivă cantitativă a solubilității. Noțiunea de saturare trebuie să fie foarte clar înțeleasă. Elevul va avea imediat nevoie de ea pentru lucrările de laborator despre precipitate, iar mai tîrziu pentru studiul echilibrului și al produsului de solubilitate. Capitolul 13 va lărgi acest subiect folosind noțiunile de echilibru, dar fixarea ideilor fundamentale începe aici.

Remarcați că am evitat folosirea cuvîntului „insolubil". Acest cuvînt are un sens prea absolut și contrazice o noțiune pe care vrem să o scoatem în evidență în Capitolul 13 și în cele următoare — aceea că în orice reacție într-un sistem închis, se stabilește un echilibru. Așadar, orice substanță „se dizolvă" într-o anumită măsură. Firește că multe lucruri nu se dizolvă într-o măsură apreciabilă, dar fraza „solubilitate neglijabilă" arată că totuși ceva a fost neglijat, oricît de puțin.

Urmează
Demonstrația 19 MODELE PENTRU A ARĂTA UNELE SOLUBILITĂȚI RELATIVE

Urmează
Demonstrația 20 SOLUBILITATEA FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ

---

6 –4. Diversitatea proprietăților soluțiilor

Cu acest paragraf se începe descrierea naturii electrice a materiei, definind conductibilitatea ca o proprietate a soluțiilor. În primul rînd, solubilitatea variază într-un solvent dat. De asemenea, solubilitatea diverselor solide în același lichid este diferită. Se introduce apoi conductibilitatea ca procedeu de clasificare. Unele soluții sînt conductoare, pe cînd altele nu sînt. În acest mod s-au fixat etapele care trebuie parcurse în paragrafele următoare cu privire la natura electrică a materiei. Aceste paragrafe ar putea părea ca fiind în afara subiectului, dacă elevul nu va fi bine lămurit de necesitatea cunoașterii relației directe dintre sarcinile electrice și soluțiile care ne interesează din punct de vedere chimic.

Cunoștințele elevului despre sarcinile electrice vor fi reactualizate prin lista care i se va cere să o facă spre sfîrșitul acestui paragraf. Important nu

Scanned with OKEN Scanner

este ca elevul să scrie toate exemplele date, ci faptul că el trebuie să-și dea mai bine seama, din propria sa experiență, de răspîndirea largă a fenomenelor electrice.

6–5. Sarcina electrică

Mulți elevi ar putea ști că „sarcinile opuse se atrag". Paragraful de față își propune să-i facă pe toți elevii să știe acest lucru. Se poate prezenta interacțiunea corpurilor cu sarcină.

6–6. Modelul electron-proton

Unii elevi pot crede că Manualul este prea precaut. Ei „știu" că atomii sînt constituiți din electroni și protoni și din alte particule curioase; atunci, de ce atîtea discuții? De obicei, la întrebarea: „De unde știți că atomul conține protoni?" fie nu se dă nici un răspuns, fie se răspunde cam așa: „Mi-a spus cutare". Așadar, sînteți în drept să dezvoltați această noțiune. Folosiți orice informații utile furnizate de elevi.

În această etapă este necesar să se lămurească doar două idei. Într-un atom neutru există un număr egal de protoni și electroni, *iar* electronii pot fi îndepărtați, formîndu-se ioni. Nu intrați acum în mai multe detalii.

6–7. Proprietățile electrice ale fazelor condensate

Începeți acest paragraf cu o demonstrație a conductibilității soluțiilor.

Urmează
Demonstrația 21 CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ

Ion și formele speciale, cation și anion, reprezintă cuvinte și noțiuni noi. Trebuie prezentate astfel încît elevul să-și dea seama că termenul ion cuprinde o idee foarte importantă.

Se pot pune întrebări, de exemplu, unde este localizată sarcina? sau de ce unele substanțe formează ioni în soluție, iar altele nu formează? Este mai bine să se amîne răspunsul la aceste întrebări pînă se ajunge la capitolul despre energie, structură și legături. Orice discuție trebuie amînată pînă la Capitolul 9, în care se prezintă structura atomică.

Se introduce termenul (aq) și acum este momentul potrivit pentru a recapitula și celelalte notații pentru starea fizică: (g), (*l*) și (s). Aceste notații vor fi pe larg utilizate în tot cursul și lucrul acesta se face din mai multe motive:

1. Ajută ca ecuația să devină o reprezentare mai adecvată a naturii.

2. Concentrează atenția asupra vecinătăților moleculare și asupra faptului că unele proprietăți depind de vecinătăți. Acesta este mai ales cazul ionilor și al termenului (aq) care va fi utilizat mai tîrziu pentru a sugera sfera de hidratare ionică.

Scanned with OKEN Scanner

3. Notațiile sînt necesare în Capitolul 11, în care energia unei reacții depinde de starea reactanților și a produșilor de reacție.

4. Ajută la formarea ideii de „ioni spectatori" (cei care *nu* reacționează) și care prin urmare pot fi omiși din ecuații.

Accentuarea importanței acestor simboluri și utilizarea lor cu regularitate sînt binevenite și pentru capitolele care urmează.

Urmează
Exp. 17 REACȚII ÎNTRE IONI ÎN SOLUȚIE APOASĂ

6—8. Solide ionice

Arătați că asamblăm ionii sferici într-un aranjament geometric relativ simplu. Prezentați un model al unui cristal de NaCl. Asigurați-vă că elevul înțelege că în stare solidă nu există molecule individuale de NaCl. Acesta este motivul pentru care folosim termenul de formulă empirică. NaCl reprezintă doar raportul atomilor prezenți. Solidele ionice nu au unități moleculare așa cum întîlnim la substanțele legate covalent.

Urmează
Demonstrația 22: EFECTUL SOLVENTULUI ASUPRA CONDUCTIBILITĂȚII

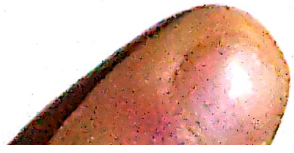
6—9. Tipurile de compuși care sînt electroliți

Urmează
Demonstrația 23: CONDUCTIBILITATEA ACIZILOR, BAZELOR ȘI SĂRURILOR

Acest paragraf servește la introducerea termenilor de acid, bază și sare. Aceste cuvinte și tipurile de compuși sînt necesare în lucrările în laborator. Nu pierdeți prea mult timp acum cu definițiile sau cu dovezile experimentale. Lăsați-le pentru Capitolul 14. Elevul trebuie să înțeleagă că acizii reacționează cu bazele și că toate cele trei clase dau soluții conductoare. Nu vă aventurați, în această etapă, în nomenclatură, valență sau număr de oxidare.

O noțiune importantă pentru care trebuie să insistați acum este aceea că ionul reprezintă o entitate chimică separată. Accentuați că proprietățile sale diferă total de cele ale materialelor din care provin. Se pot face referiri la utilizarea Ba^{2+} (provenit din diverse surse) ca test pentru SO_4^{2-} sau a Ag^+ pentru Cl^-. Acest lucru se poate realiza rapid și eficace făcînd cîteva experiențe de precipitare.

Profesorii care se chinuiau înainte încercînd să facă o oarecare diferențiere subtilă între termenii ionizare și disociere, vor aprecia desigur accentuarea celor două principale modalități prin care se pot forma și se formează ionii în soluție. Aceasta s-a făcut fără a introduce termeni noi, care nu sînt strict necesari.

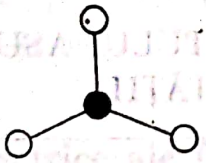
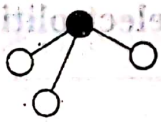
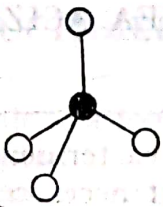
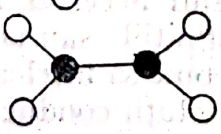


Scanned with OKEN Scanner

Uneori se trage concluzia (în mod eronat) că o substanță care formează o soluție ionică în apă, formează și un solid ionic. Se dă în mod special exemplul HCl, pentru a arăta că acest lucru nu este adevărat. Puteți totuși folosi foarte bine fenomenul invers: un solid ionic va forma o soluție ionică.

Credem că a sosit momentul de a discuta ionii poliatomici. Descrieți un asemenea ion ca un grup de atomi cu sarcină, în care atomii rămîn împreună. Ei pot avea o sarcină pozitivă sau negativă, iar elevul a întîlnit pînă acum o serie de exemple. Cei mai uzuali ioni poliatomici sînt trecuți în tabelul care urmează, împreună cu formele lor. Elevul nu este încă pregătit pentru mai multe informații asupra legăturii sau structurii lor.

IONI POLIATOMICI

ION	MODUL DE LEGĂTURĂ	FORMA
OH^-, CN^-		*liniară*
SCN^-		*liniară*
NO_3^-, CO_3^{2-}		*plană; triunghi echilateral*
H_3O^+		*presupusă a fi piramidală*
SO_4^{2-}, PO_4^{3-} ClO_4^-, NH_4^+		*tetraedrică*
$(OOCCOO)^{2-}$ *ion oxalat*		*fiecare* *este un triunghi* *echilateral plan*

6—10. Solubilitatea compușilor ionici

Acest material va fi prezentat ca un rezultat a numeroase experiențe de tipul exp. 17. Regulile de solubilitate nu sînt legi misterioase care trebuie memorizate, ci furnizează un mod convenabil de a exprima o mulțime de experiențe. De exemplu, Tabelul 6-2 din Manual aplicat la toate elementele metalice (vreo 80) oferă un îndrumar pentru solubilitatea a circa 900 compuși. Chiar în cazul în care luăm în considerare numai cele douăzeci de metale mai

Scanned with OKEN Scanner

uzuale, tabelul stabilește comportarea a peste 200 de compuși. În experiența 17 elevul observă doar 6 (sau 12) compuși. Accentuați că acesta este un exemplu de aplicare a unei generalizări. Cifrele arată cum se corelează solubilitățile mai multor anioni uzuali cu Tabelul Periodic.

Urmează

Exp. 18 TIPURI DE SOLUȚII

MATERIAL SUPLIMENTAR

Recapitularea solubilității

În *J. Chem. Education*, **36**, 45 (1959), J.R. Schwenk prezintă o serie de reacții indicînd solubilitatea compușilor argintului. Seria de reacții este următoarea:

$$Ag^+ \text{ (din azotat) } \underset{\text{incolor}}{} \xrightarrow{CO_3^{2-}} \underset{\text{crem}}{Ag_2CO_3} \xrightarrow{OH^-} \underset{\text{brun}}{Ag_2O} \xrightarrow{Cl^-} \underset{\text{alb}}{AgCl} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{NH_4OH} \underset{\text{incolor}}{Ag(NH_3)_2^+} \xrightarrow{Br^-} \underset{\text{galben deschis}}{AgBr} \xrightarrow{S_2O_3^{2-}} \underset{\text{incolor}}{Ag(S_2O_3)_2^{3-}} \xrightarrow{I^-}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{galben}}{AgI} \xrightarrow{CN^-} \underset{\text{incolor}}{Ag(CN)_2^-} \xrightarrow{S^{2-}} \underset{\text{negru}}{Ag_2S} \xrightarrow[\text{la cald}]{Na_2CO_3} Ag \text{ metalic}$$

Puteți folosi această serie de transformări pentru recapitulare. Trebuie totuși să treceți rapid peste cei trei ioni complecși. Ei vor fi studiați în Capitolul 20.

DISCUTAREA PRINCIPIILOR DE BAZĂ

Proprietățile fizice ale soluțiilor

Diagrama simplă de fază din Figura 5-2 (p. 140) a unei substanțe pure poate servi ca punct de plecare pentru discutarea proprietăților fizice ale soluțiilor. Să presupunem că substanța pură din figură este solventul din soluția noastră și că unele din moleculele de solvent sînt înlocuite cu moleculele unui solvit nevolatil, de exemplu zahăr. Numărul de molecule de solvent care poate pleca de pe o anumită arie dată a suprafeței soluției, în unitatea de timp, va fi deci mai redus. Unul din principalele motive ale acestei viteze mai reduse de evaporare este determinat de numărul mai mic de molecule de solvent din unitatea de volum; diferențele de atracție intermoleculară provocate de o asemenea modificare duc la o reducere a concentrației de molecule în faza de vapori și la o scădere a presiunii de vapori a solventului de deasupra soluției. Rezultatul este prezentat grafic în Figura 6-1.

Modelul sugerează cantitativ că presiunea de vapori a solventului de deasupra soluției va fi direct proporțională cu fracțiunea de solvent din numărul total de molecule. O asemenea relație, cunoscută sub numele de legea lui Raoult, descrie cu destulă acuratețe comportarea unui număr relativ mare de soluții, dar există totuși și multe excepții.

Scanned with OKEN Scanner

Legea lui Raoult poate fi exprimată sub forma:

Presiunea de vapori a solventului de deasupra soluției = Presiunea de vapori a solventului pur × Nr. molecule de solvent / Nr. molecule solvent + nr. molecule solvit

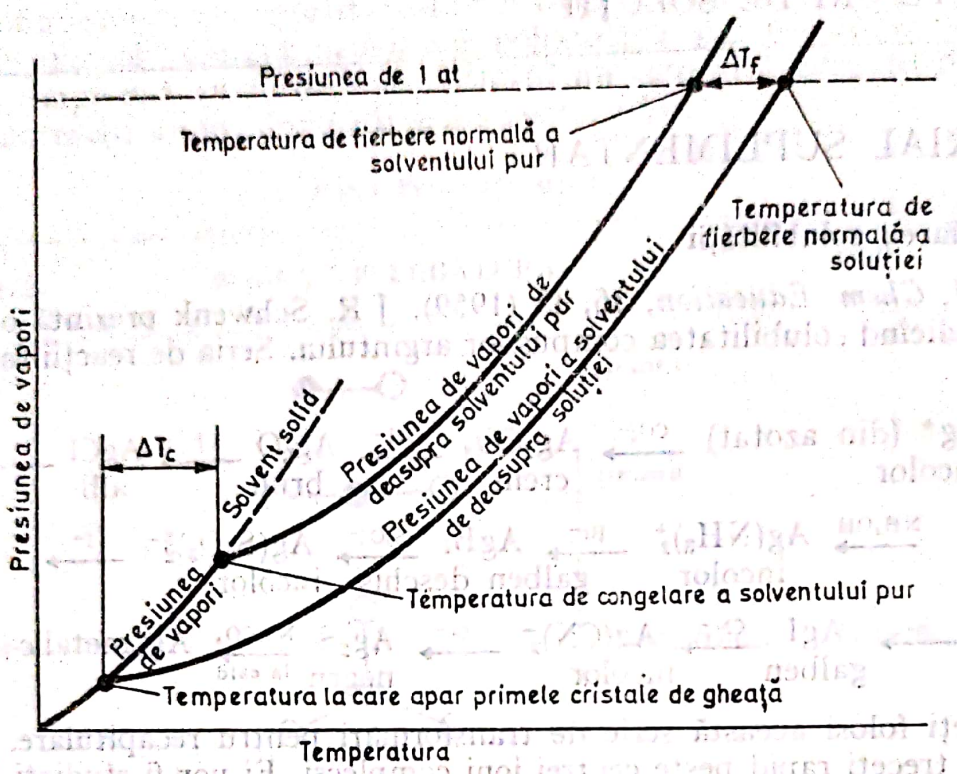


Fig. 6-1. Presiunea de vapori a lichidului și a soluției în funcție de temperatură.

sau

$$P = P_0 \times N_1$$

în care P = presiunea de vapori a solventului de deasupra soluției

P_0 = presiunea de vapori a solventului pur

N_1 = fracția molară de solvent în soluție, definită ca mai sus.

În Manual am arătat că faza solidă care se separă dintr-o soluție apoasă diluată de zahăr este apă pură și că faza de vapori de deasupra soluției apoase de zahăr este tot apă pură. Aceste afirmații sînt reprezentate în diagramă: curba echilibrului solid-vapori este aceeași cu a solventului pur; soluția va fierbe cînd presiunea de vapori a *solventului* de deasupra soluției va fi egală cu o atmosferă. Soluția se va congela cînd se vor intersecta curbele solid-vapori și lichid-vapori, adică în punctul în care atît soluția cît și solidul vor avea aceeași presiune de vapori. Dacă soluția și solidul nu ar avea aceeași presiune de vapori, faza cu presiune de vapori mai ridicată se va evapora și va condensa în faza cu presiune de vapori mai scăzută pînă cînd ambele faze vor avea aceeași presiune de vapori sau pînă cînd una din faze dispare.

Din Figura 6-1 rezultă că temperatura de fierbere a soluției crește cu o valoare $\Delta T_{(f)}$, iar temperatura sa de congelare scade cu o valoare $\Delta T_{(c)}$. Ambele modificări sînt produse de variații ale presiunilor de vapori și, deci, sînt corelate cu concentrația soluției. În cazul temperaturii de fierbere, efectul este direct proporțional și ușor vizibil, dar în cazul temperaturii de con-

gelare, corelarea cu presiunea de vapori este mai puțin clară și impune o considerare mai în detaliu a echilibrului care se stabilește într-un sistem lichid-solid.

Distilarea

Procedeul de distilare este una din metodele cele mai larg utilizate pentru separarea componentelor unei soluții. Putem să extrapolăm acum afir-

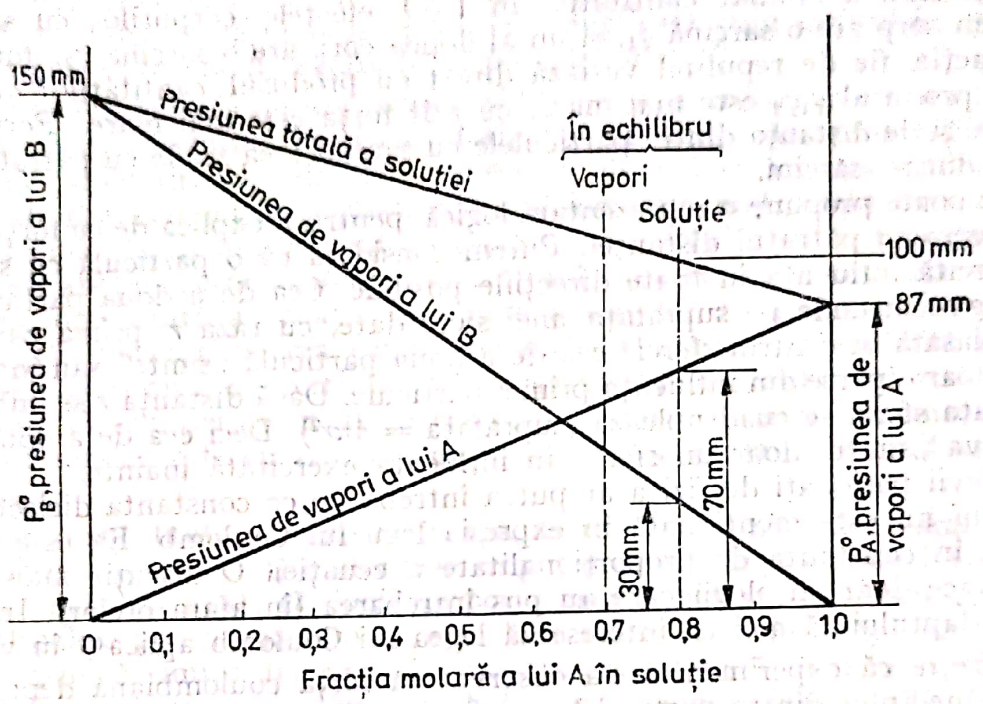


Fig. 6-2. Presiunea de vapori a unei soluții de două lichide (cazul ideal)

mațiile noastre anterioare și să studiem procedeul distilării. Să presupunem că avem un amestec de două lichide, A și B, ambele fiind volatile. Volatilitatea fiecăruia în parte va fi micșorată de prezența celuilalt. Presiunea de vapori a lui A poate fi reprezentată ca o funcție de fracția molară de A prezentă în amestec. Dacă A se supune legii lui Raoult ($P = P_0 \times N_1$), reprezentarea va da o dreaptă, așa cum se vede în Figura 6-2. Reprezentarea corespunzătoare presiunii de vapori a lui B va fi tot o dreaptă, orientată în direcția opusă. Presiunea totală a soluției va fi suma celor două presiuni parțiale și ea este reprezentată prin cea de a treia dreaptă (cea mai de sus) din Figura 6-2. Pentru a ilustra în mod clar și cantitativ fundamentarea teoretică a unui proces de distilare, să examinăm compoziția vaporilor în echilibru cu o soluție conținînd 0,8 fracție molară de A și 0,2 fracție molară de B. Curbele arată că presiunile de vapori sînt: 30 mm Hg pentru B, 70 mm Hg pentru A și în total 100 mm Hg. Fracția molară de A în vapori va fi deci:

$$\frac{70}{30 + 70} = 0{,}70$$

Dreapta notată *vapori* arată compoziția fracțiilor molare a fazei de vapori. Ea este evident mai bogată în B, componenta mai volatilă, și mai săracă în A, componenta mai puțin volatilă. Dacă acești vapori se condensează, lichi-

dul va fi mai bogat în B decît cel inițial. O parte din lichidul recondensat poate fi apoi iarăși vaporizat. Din nou, vaporii vor fi mai bogați în B, iar dacă acești vapori vor fi condensați, se va obține un lichid și mai bogat în B. Repetarea acestui proces, cunoscut ca distilare izotermă, poate da un produs a cărui compoziție se apropie cu fiecare treaptă de B pur.

Legea lui Coulomb

Coulomb a studiat cantitativ, în 1789, efectele corpurilor cu sarcină. Dacă un corp are o sarcină q_1, și un al doilea corp are o sarcină q_2, forța (fie de atracție, fie de repulsie) variază direct cu produsul cantităților q_1 și q_2. Cu cît produsul q_1q_2 este mai mare, cu atît forța este mai mare. Forța mai depinde și de distanța dintre particulele cu sarcină; ea scade cu pătratul distanței dintre sarcini.

Se poate propune o reprezentare logică pentru a explica de ce forța variază invers cu pătratul distanței. Putem considera că o particulă cu sarcină își exercită influența în toate direcțiile posibile. Cea de a doua particulă se poate găsi oriunde pe suprafața unei sfere date, cu raza r, prima particulă fiind plasată în centrul sferei; cea de a doua particulă „simte" sau interceptează doar o parte din influența primei particule. Dacă distanța r se dublează, suprafața sferei se cuadruplează (suprafața $= 4\pi r^2$). Deci cea de a doua particulă va „simți" doar un sfert din influența exercitată înainte.

Elevii pasionați de fizică ar putea întreba de ce constanta dielectrică a mediului nu este menționată în expresia legii lui Coulomb. Ea este firește inclusă în constanta de proporționalitate a ecuației. O discuție mai amplă se va face doar cu elevii care au pus întrebarea (în afara orelor). Insistați asupra faptului că aici ne interesează legea lui Coulomb aplicată în vid.

Firește că experimental s-a observat că forța coulombiană depinde de natura mediului dintre particulele cu sarcină. Forța dintre două obiecte cu sarcină poate fi micșorată dacă între ele se plasează un alt material. Acesta acționează ca și cum ar „izola" sarcinile între ele. Deoarece dependența forței de sarcină și de distanță rămîne nemodificată, efectul modificării mediului se exprimă printr-o schimbare a constantei de proporționalitate. Acest lucru se poate face, de exemplu, în funcție de constanta adimensională, ε, numită constantă dielectrică. Ea reprezintă raportul dintre forța în vid și forța în mediul dat. În vid

$$F = \frac{-k\,(\text{vid})\;q_1q_2}{r^2}$$

Într-un mediu m:

$$F = \frac{-k\,(\text{vid})\;q_1q_2}{\varepsilon_m r^2}$$

în care ε_m este constanta dielectrică a mediului m.

Rolul solventului

Chimiștii trebuie să cunoască proprietățile multor solvenți. În chimia de liceu, datorită atît lipsei de timp, cît și a complexității problemei, se va exa-

Scanned with OKEN Scanner

mina în detaliu doar un singur solvent — apa. Reamintiți că apa posedă multe proprietăți neașteptate pentru un compus cu o masă molară atît de mică. Dacă am presupune că forțele van der Waals din apă ar fi de mărimea celor care există în hidrocarburi, atunci temperatura de fierbere a apei ar corespunde unui compus cu masa molară 100 (C_7H_{16}, masa molară 100, t.f. = = 98,4°C). Dacă s-ar manifesta numai acest tip de forțe, apa cu masa molară 18 ar avea o temperatură de fierbere mai mică decît a H_2S, —60,8°C. Temperatura de fierbere ridicată și alte proprietăți neobișnuite ale apei (temperatura de topire, căldura de topire, căldura de vaporizare) sînt determinate de tendința moleculelor ei de a se uni în grupuri pentru a forma agregate moleculare mari. Această proprietate este explicată prin legăturile (punțile) de hidrogen, care vor fi tratate în Capitolele 10 și 17.

Pe lîngă formarea de legături de hidrogen, apa are un moment de dipol determinat de legăturile O—H care formează un unghi de aproximativ 105°. Datorită caracterului lor dipolar, moleculele de apă se aliniază într-un mod mai mult sau mai puțin regulat, formînd agregate moleculare mai mari în stare lichidă. Acest aranjament mărește mult efectul momentului de dipol, conferind apei o *constantă dielectrică* ridicată. Această constantă este o componentă importantă a ecuației complete a forțelor de atracție dintre două sarcini. De obicei ponderea constantei dielectrice nu este evidentă în vid, care are o constantă dielectrică egală cu unitatea. Constanta dielectrică intră la numitorul ecuației; se poate deci vedea că forța de atracție dintre particulele cu sarcină este cu atît mai mică, cu cît constanta dielectrică este mai mare.

Cînd o substanță se dizolvă în apă, în funcție de natura substanței pot avea loc trei procese: (1) moleculele se pot doar distanța simplu între ele și hidrata (alcool în apă); (2) ionii se pot separa și hidrata (NaCl în apă), sau (3) moleculele pot forma ioni care se hidratează (HCl în apă). Substanțele care se dizolvă simplu fac probabil acest lucru datorită unui proces în care moleculele lor formează legături de hidrogen cu moleculele de apă. Sărurile se separă în ioni deoarece, așa cum s-a menționat mai înainte, atracția electrostatică dintre ioni este compensată de atracția cu moleculele de apă. Motivul pentru care moleculele unor substanțe disociază în apă, formînd ioni, este puțin mai complicat. Noțiunile necesare pentru înțelegerea acestui proces vor fi date mai tîrziu în Capitolele 16 și 17.

Echilibrele de solubilitate

În tabelul 6-2 din Manual se prezintă mai multe reguli de solubilitate. Încurajați pe elevi să le folosească cît mai mult. Totuși, este interesant să avem și o privire de ansamblu asupra solubilității. Măsura în care se va dizolva o substanță solidă este determinată de energia minimă și de dezordinea maximă. La solide, dezordinea favorizează întotdeauna dizolvarea, deoarece solidul este ordonat, iar soluția este dezordonată. În ceea ce privește energia, capacitatea unei substanțe de a se dizolva în apă depinde de energia pe care substanța o conține în stare solidă și de energia pe care o va avea cînd va fi dispersată în apă. Ne așteptăm ca starea de energie minimă să fie cea preferată. Starea solidă (nedizolvată) va fi favorizată de o atracție interionică puternică, o energie de hidratare mică și o împachetare eficientă a rețelei cristalului. Atracția interionică va fi cu atît mai mare, cu cît sarcina ionilor va fi mai mare și dimensiunea ionilor va fi mai mică. Majoritatea solidelor

Scanned with OKEN Scanner

conținînd legături covalente au o solubilitate mică în apă, deoarece energia necesară pentru a despărți moleculele unele de altele este mai mare decît energia liberată prin hidratarea moleculelor. Dizolvarea este favorizată de atracții interionice reduse în solid și de o energie de hidratare mare a ionilor sau moleculelor dizolvate.

Natura proceselor în soluție

Un studiu detaliat al fenomenelor de solubilitate va implica analiza a doi termeni: modificarea conținutului de căldură a procesului, ΔH, și variația entropiei procesului, ΔS. Acestea se combină pentru a da energia liberă, ΔG.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Putem să reprezentăm un solid ionic care se dizolvă și să împărțim apoi procesul într-o serie de diverși termeni de energie, fiecare termen reprezentînd formarea sau ruperea diverselor legături sau modificarea diverselor atracții intermoleculare sau interionice. Dacă însumăm apoi termenii de energie corespunzători fiecărei etape în parte, putem obține valoarea lui ΔH pentru procesul de dizolvare.

Să-l analizăm acuma pe ΔH în cadrul procesului care are loc la dizolvarea unui solid cristalin, cum ar fi NaCl. Putem lua în considerare *o serie de etape ipotetice* implicînd termeni de energie, fiecare termen putînd fi ușor reprezentat prin modelul propus. O asemenea analiză ne ajută să vedem ce legături sau interacțiuni sînt importante pentru procesul dat, dar nu înseamnă că dizolvarea decurge obligatoriu prin etapele considerate în această analiză. Ecuația globală este

$$NaCl(s) + \text{apă} \rightleftharpoons Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

în care $Na^+(aq)$ și $Cl^-(aq)$ reprezintă ionii într-o soluție apoasă. Se pot presupune următoarele etape ale procesului:

1. Vaporizarea NaCl produce molecule gazoase de NaCl.

$$NaCl(s) \rightleftharpoons NaCl(g)$$

$$\Delta H_1 = 40 \text{ kcal/mol}$$

Acesta este un proces endoterm, căldura absorbită fiind căldura de sublimare.

2. Adaosul de suficientă energie pentru a rupe legăturile duce la formarea de atomi neutri.

$$NaCl(g) \rightleftharpoons Na(g) + Cl(g)$$

$$\Delta H_2 = 120 \text{ kcal/mol}$$

Acesta este un proces endoterm, căldura absorbită fiind energia legăturii.

3. Ionizarea atomului de sodiu este reprezentată prin ecuația:

$$Na(g) \rightleftharpoons Na^+(g) + e^-$$

$$\Delta H_3 = 118 \text{ kcal/mol}$$

Această reacție este endotermă, căldura absorbită fiind energia de ionizare.

Scanned with OKEN Scanner

4. Ionizarea atomului de clor se face după ecuația:

$$Cl(g) + e^- \rightleftharpoons Cl^-(g)$$

$$\Delta H_4 = -90 \text{ kcal/mol}$$

Aceasta este prima etapă exotermă și se degajă circa 90 kcal (mai puțină căldură decît s-a absorbit în primele 3 etape).

5. Să dizolvăm acuma cei doi ioni în apă.

$$Na^+(g) \rightleftharpoons Na^+(aq) + \Delta H_{5a}$$

$$Cl^-(g) \rightleftharpoons Cl^-(aq) + \Delta H_{5b}$$

Însumînd toate căldurile obținem pe ΔH al procesului global, care de obicei este de numai cîteva kcal (pentru NaCl este — 1 kcal/mol).

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_{5a} + \Delta H_{5b} = \text{căldura de dizolvare}$$

$$(+40) + (+120) + (+118) + (-90) + \Delta H_{5a} + \Delta H_{5b} = -1 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{5a} + \Delta H_{5b} = -180 \text{ kcal/mol}$$

Vedem că suma ΔH_{5a} și ΔH_{5b} este exotermă, cu o valoare de aproape 200 kcal/mol. Aceasta este rezultatul a două procese:

(a) Cînd se dizolvă un ion pozitiv, el interacționează cu partea negativă a dipolului moleculelor de apă.

(b) Cînd se dizolvă un ion negativ, el interacționează cu partea pozitivă a dipolului moleculelor de apă.

Variația căldurii întregului proces este dată de suma termenilor calorici ai fiecăreia din cele cinci etape de mai sus. Deoarece energia mare necesară pentru a separa ionii pozitivi și negativi din etapa 1 trebuie să fie furnizată de interacțiunea ionilor cu sarcină pozitivă și, respectiv, negativă cu partea corespunzătoare cu sarcină a solventului, este clar de ce sărurile se dizolvă mai ușor în solvenți polari (solvenții avînd un capăt pozitiv și unul negativ). Moleculele nepolare nu interacționează puternic cu ionii (ca în etapa 5), astfel încît să furnizeze energia necesară pentru celelalte etape endoterme și deci procesul global rămîne atît de endoterm încît solubilitatea este joasă.

Evaluarea termenului ΔS al procesului pe baza modelului nostru este mult mai dificilă și implică un studiu statistic al dezordinei sistemului. În general, într-un proces de dizolvare, cel de al doilea termen ($-T\Delta S$) este negativ și poate fi determinant la procesele *slab* endoterme, dar *în nici un caz* la cele puternic endoterme.

La dizolvarea unele în altele a substanțelor de tipul parafinei și benzinei, în care moleculele nepolare se atrag slab între ele, ΔH (soluție) este mic, iar principala forță motrice este ($-T\Delta S$). Cea mai simplă semnificație a lui $T\Delta S$ este că măsoară dezordinea dintr-un sistem. Dacă trecem de la un sistem ordonat, de exemplu două substanțe aflate în vase separate, la un sistem dezordonat, în care cele două substanțe sînt amestecate la întîmplare într-o soluție, valoarea lui $T\Delta S$ este pozitivă, iar ($-T\Delta S$), din ecuația lui ΔG, este negativă. Prin urmare, ΔG va fi mai negativ și deci forța motrice a procesului va fi mai mare.

Scanned with OKEN Scanner

RĂSPUNSURI LA EXERCIȚII ȘI PROBLEME

Exercițiul 6-1

Ce masă de $AgNO_3$ este necesară pentru a prepara 1 litru de soluție 1 *M*?

Răspuns

1 litru de orice soluție 1 *M* necesită 1 mol de solvit. Masa molară a $AgNO_3$ este

$$107{,}8 + 14{,}0 + 3(16{,}00) = 169{,}8 \text{ sau aprox. } 170 \text{ g}$$

Deci, pentru a obține 1 litru de soluție 1 *M* sînt necesare 170 g $AgNO_3$.

Exercițiul 6-2

Ce masă de $AgNO_3$ este necesară pentru a prepara 100 ml soluție 2 *M*?

Răspuns

1 masă molară în 1 litru soluție = 1 *M*
2 mase molare în 1 litru soluție = 2 *M*
0,2 mase molare în 0,1 litri soluție = 2 *M*
(0,2 moli) (169,8 g $AgNO_3$/mol) = 33,9 sau aprox. 34 g $AgNO_3$.

Exercițiul 6-3

Se dau 8,4 g bicarbonat de sodiu solid, $NaHCO_3$. Cîți moli de substanță reprezintă această cantitate? Cîtă soluție 1 *M* se poate prepara cu această cantitate de $NaHCO_3$?

Răspuns

Masa molară a $NaHCO_3$ este

$$23{,}0 + 1{,}0 + 12{,}0 + 3(16{,}0) = 84{,}0 \text{ g}$$

$$\frac{8{,}4 \text{ g } NaHCO_3}{84 \text{ g } NaHCO_3/\text{mol}} = 0{,}10 \text{ moli}$$

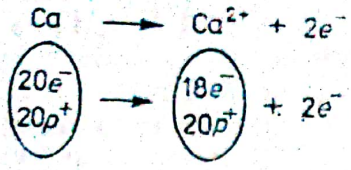
Cu această cantitate de substanță solidă se pot prepara 0,1 litri soluție 1 *M*.

Exercițiul 6-4

Un atom neutru de calciu are 20 de electroni și 20 de protoni. Demonstrați că formarea Ca^{2+} este un proces de pierdere de electroni.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns



Exercițiul 6-5

Solidele enumerate mai jos se dizolvă ușor în apă formînd soluții care conduc electricitatea. Scrieți cîte o ecuație pentru fiecare substanță, arătînd ceea ce se întîmplă. Cei patru ioni (sulfat, SO_4^{2-}, amoniu, NH_4^+, carbonat, CO_3^{2-} și carbonat acid, HCO_3^-), acționează ca entități, la fel ca ionul azotat. Ce sarcină electrică va avea fiecare din acești ioni?

Na_2SO_4	Sulfat de sodiu
NH_4Cl	Clorură de amoniu
$(NH_4)_2CO_3$	Carbonat de amoniu
$NaHCO_3$	Carbonat acid (bicarbonat) de sodiu
$CuCl_2$	Clorură cuprică

Răspuns

$Na_2SO_4 \longrightarrow 2\,Na^+ + SO_4^{2-}$

$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$

$(NH_4)_2CO_3 \longrightarrow 2\,NH_4^+ + CO_3^{2-}$

$NaHCO_3 \longrightarrow Na^+ + HCO_3^-$

$CuCl_2 \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,Cl^-$

Problema 1

Enumerați trei materiale eterogene.

Răspuns

Ciment
O bucată de lemn
Un perete de cărămidă
Un mozaic
O bomboană cu umplutură
Lapte

Schimbînd „scara" la care se fac observațiile, se poate ajunge la discuții interesante. Ceea ce apare eterogen de aproape poate părea omogen de la distanță. Laptele omogenizat poate fi folosit ca exemplu: el pare uniform, dar în realitate este constituit din picături mici de grăsime (unt) suspendate în soluție.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 2

Enumerați trei materiale omogene.

Răspuns

Benzina sau oricare alte soluții de lichide
Oricare compus pur
Mierea
Sticla

Problema 3

Care dintre următoarele afirmații despre apa de mare este FALSĂ?
(a) Fierbe la o temperatură mai mare decît apa pură.
(b) Se topește la o temperatură mai joasă decît apa pură.
(c) Temperatura de fierbere crește pe măsură ce se îndepărtează lichidul prin fierbere.
(d) Temperatura de topire scade pe măsură ce se congelează lichidul.
(e) Densitatea este aceeași ca a apei pure.

Răspuns: (e).

Problema 4

Primii căutători de aur colectau praf de aur foarte fin de pe jgheaburile de spălat nisipul, dizolvînd aurul în mercur. Cum credeți că se separa apoi aurul de mercur?

Răspuns

Mercurul era îndepărtat prin distilare, prin încălzirea amestecului. Aurul rămînea în vas.

Problema 5

Credeți că dacă mai întîi s-ar îngheța apa de mare și apoi s-ar îndepărta stratul de gheață, soluția rezultată ar fi o sursă mai bună de sare decît apa de mare ca atare? Explicați de ce.

Răspuns

Da. Gheața care se formează dintr-o soluție este constituită în mare parte din apă pură. Ea include doar o mică parte din solvit. Așadar, soluția rămîne mai bogată în solvit decît soluția inițială.

Problema 6

Cîte grame de metanol, CH_3OH, trebuie să se adauge la 2,00 moli de H_2O pentru a prepara o soluție conținînd un număr egal de molecule de H_2O și CH_3OH? Cîte molecule va conține soluția care rezultă?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Pentru a obține o soluție care să conțină un număr egal de molecule de H_2O și CH_3OH trebuie să se amestece un număr egal de moli. La 2,00 moli de apă trebuie să se adauge 2,00 moli de CH_3OH. Masa molară a CH_3OH este 32,0 și deci 2,00 moli înseamnă 64,0 g.

Soluția va conține 4,00 moli, deci

$(4{,}00) \times (6{,}0 \times 10^{23}) = 2{,}4 \times 10^{24}$ molecule.

Problema 7

Cîte grame de clorură de amoniu, NH_4Cl, se găsesc în 0,30 litri soluție de NH_4Cl 0,40 *M*?

Răspuns

(0,30 litri) (0,40 moli/litru) = 0,12 moli NH_4Cl

(0,12 moli) (53,5 g/mol) = 6,4 g NH_4Cl.

Problema 8

Scrieți modurile de preparare a următoarelor soluții apoase:

(a) 1,0 litru soluție 1,0 *M* de azotat de plumb, $Pb(NO_3)_2$

(b) 2,0 litri soluție 0,50 *M* de clorură de amoniu, NH_4Cl

(c) 0,50 litri soluție 2,0 *M* de cromat de potasiu, K_2CrO_4.

Răspuns

(a) (1,0 litru) (1,0 mol/litru) = 1,0 mol $Pb(NO_3)_2$

Se dizolvă deci 331 g $Pb(NO_3)_2$ în suficientă apă pentru ca volumul final să fie egal cu 1,0 litru.

(b) (2,0 litri) (0,50 moli/litru) = 1,0 mol NH_4Cl

Se dizolvă deci 54 g NH_4Cl în suficientă apă pentru ca volumul final să fie egal cu 2,0 litri.

(c) (0,50 litri)(2,0 moli/litru) = 1,0 mol K_2CrO_4

Se dizolvă 194 g K_2CrO_4 în suficientă apă pentru ca volumul final să fie egal cu 0,50 litri.

Problema 9

Cîți litri soluție 0,250 *M* de K_2CrO_4 conțin 38,8 g K_2CrO_4?

Răspuns

$$38{,}8 \text{ g} \times \frac{1}{194 \text{ g/mol}} = 0{,}200 \text{ moli } K_2CrO_4$$

$$0{,}200 \text{ moli} \times \frac{1 \text{ litru}}{0{,}250 \text{ moli}} = 0{,}800 \text{ litri}$$

Scanned with OKEN Scanner

Problema 10

Care produs are o solubilitate mai mare în apă?
(a) piperul sau sarea
(b) CO_2 sau N_2
(c) uleiul sau melasa
(d) calcarul sau granitul

Răspuns

(a) sarea
(b) CO_2
(c) melasa
(d) calcarul, reamintiți formarea peșterilor de calcar.

Problema 11

Un litru de soluție saturată de carbonat de calciu (calcar) conține 0,0153 g la 25°C. Care este solubilitatea $CaCO_3$ în moli/litru?

Răspuns

$$\text{solubilitatea} = \left(\frac{0{,}0153 \text{ g } CaCO_3/\text{litru}}{100{,}1 \text{ g } CaCO_3/\text{mol}} \right) = 0{,}000153 \text{ sau } 1{,}53 \times 10^{-4} \text{ moli/litru}$$

Problema 12

Denumiți trei substanțe chimice care se dizolvă ușor în apă. Denumiți alte trei substanțe care nu se dizolvă practic deloc în apă.

Răspuns

NaCl (sare), alcool, zahăr și $NaHCO_3$ se dizolvă ușor în apă.

Aurul, argintul, SiO_2 (sticlă, nisip), benzina, uleiul și carbonul nu se dizolvă practic deloc în apă.

Problema 13

Enumerați trei proprietăți ale unei soluții care să varieze odată cu modificarea concentrației solvitului.

Răspuns

(a) Densitatea
(b) Temperatura de fierbere
(c) Viscozitatea
(d) Culoarea, în unele cazuri
(e) Temperatura de congelare
(f) Reactivitatea chimică.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 14

Menționați două forțe care se manifestă la distanță, în afară de forțele electrice.

Răspuns

Forța gravitațională
Forța magnetică.

Problema 15

De ce două obiecte cu mase date, neutre din punct de vedere electric, se atrag între ele?

Răspuns

Atracția obiectelor cu masă este o proprietate fundamentală a materiei. Nu există nici un model pentru a explica acest lucru. Firește că răspunsul: „Din cauza gravitației" nu explică nimic, acesta este doar numele dat acestui fenomen misterios.

Problema 16

De ce oamenii de știință pretind că există doar două feluri de sarcini electrice?

Răspuns

Nu s-au găsit altele.

Problema 17

În cursul unei experiențe Millikan, cu picătura de ulei, s-au înregistrat următoarele 6 măsurători. Ele reprezintă sarcina electrică pe o picătură.

$4{,}83 \times 10^{-19}$ coulomb	$6{,}44 \times 10^{-19}$ coulomb
$3{,}24 \times 10^{-19}$ coulomb	$4{,}80 \times 10^{-19}$ coulomb
$9{,}62 \times 10^{-19}$ coulomb	$1{,}62 \times 10^{-19}$ coulomb

(a) Ar fi posibil ca una din aceste valori să corespundă sarcinii electrice elementare? Care? De ce?

(b) Găsiți vreun argument care să nege valoarea $0{,}81 \times 10^{-19}$ coulomb ca unitatea de sarcină electrică?

Răspuns

(a) Este posibil. Ar trebui să fie cea mai mică valoare, $1{,}62 \times 10^{19}$ coulomb. Pentru a verifica acest lucru, împărțiți toate celelalte valori cu această cifră și obțineți: 2,98 ; 2,00 ; 5,94 ; 3,99 ; 2,96. Ținînd cont de eroarea expe-

Scanned with OKEN Scanner

rimentală, aceste valori sînt suficient de apropiate de numere întregi: 3, 2, 6, 4, 3.

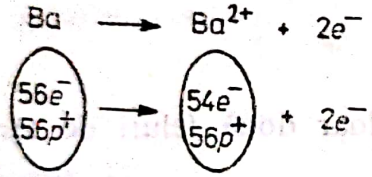
(b) Valoarea de $0{,}81 \times 10^{-19}$ coulomb pentru unitatea de sarcină electrică ar trebui să ducă la următoarele valori multiple:
$(0{,}81,\ 1{,}62,\ 2{,}43,\ 3{,}24,\ 4{,}05,\ 4{,}86,\ 5{,}67) \times 10^{-19}$
Seria de valori observate nu include însă cifrele 2,43, 4,05 sau 5,67 $\times$ $\times 10^{-19}$ (și nici seriile mai cuprinzătoare de date obținute de Millikan). Așadar, $0{,}81 \times 10^{-19}$ nu poate fi acceptată ca unitate de sarcină.

Problema 18

Un atom neutru de bariu are 56 electroni. Bariul formează un ion Ba^{2+}. Cîți protoni are un ion de bariu? Cîți electroni se găsesc în ionul Ba^{2+}? Arătați formarea ionului ca un proces de pierdere de electroni.

Răspuns

Un atom neutru de Ba are 56 protoni. Ionul 2+ are 54 electroni și 56 protoni.



Problema 19

Un atom neutru de fluor are 9 protoni. Fluorul, F, formează un ion cu sarcina —1. Cîți electroni are un ion de fluorură, F^-? Plecînd de la F_2, arătați formarea lui F^- ca un proces de cîștig de electroni. Verificați dacă sarcinile sînt echilibrate.

Răspuns

F^- are 10 electroni

$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$.

Problema 20

Care credeți că este formula empirică a fluorurii de bariu?

Răspuns

BaF_2 deoarece cele două sarcini negative ($2F^-$) se combină cu cele două sarcini pozitive (Ba^{2+}) și se ajunge la formula neutră din punct de vedere electric.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 21

Fiecare dintre următoarele solide ionice se dizolvă în apă formînd soluţii conductoare de electricitate. Scrieţi ecuaţiile pentru fiecare reacţie.

(a) Clorură de potasiu, KCl.
(b) Azotat de sodiu, $NaNO_3$
(c) Bromură de calciu, $CaBr_2$
(d) Iodură de litiu, LiI

Răspuns

(a) $KCl \longrightarrow K^+ + Cl^-$

(b) $NaNO_3 \longrightarrow Na^+ + NO_3^-$

(c) $CaBr_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2\,Br^-$

(d) $LiI \longrightarrow Li^+ + I^-$

Problema 22

O clorură a fierului, numită clorură ferică, $FeCl_3$, se dizolvă în apă formînd o soluţie conductoare de electricitate conţinînd ioni ferici, Fe^{3+}, şi ioni clorură, Cl^-.

(a) Scrieţi ecuaţia acestei reacţii.
(b) Dacă se dizolvă 0,10 moli de $FeCl_3$ în 1,0 litru de apă, care este concentraţia ionului feric şi a ionului clorură?

Răspuns

(a) $FeCl_3 \longrightarrow Fe^{3+} + 3\,Cl^-$

(b) 0,10 moli de $FeCl_3$ formează 0,10 moli de ioni Fe^{3+} şi 0,30 moli de ioni Cl^-. Deci, concentraţiile vor fi:

$$Fe^{3+} = \frac{0{,}10 \text{ moli}}{1{,}0 \text{ litru}} = 0{,}10\ M$$

$$Cl^- = \frac{0{,}30 \text{ moli}}{1{,}0 \text{ litru}} = 0{,}30\ M$$

Problema 23

Sulfatul de amoniu, $(NH_4)_2SO_4$, o sare, se dizolvă în apă formînd o soluţie conductoare de electricitate, conţinînd ioni amoniu, NH_4^+, şi ioni sulfat, SO_4^{2-}.

(a) Scrieţi ecuaţia reacţiei de dizolvare în apă a acestui solid ionic.
(b) Verificaţi conservarea sarcinei, comparînd sarcina reactantului cu suma sarcinilor produşilor.
(c) Să presupunem că 1,32 g sulfat de amoniu se dizolvă în 0,500 litri de apă. Calculaţi concentraţiile de $NH_4^+(aq)$ şi $SO_4^{2-}(aq)$.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

(a) $(NH_4)_2SO_4 \longrightarrow 2\ NH_4^+ + SO_4^{2-}$

(b) reactant produși
sarcina 0 $2(1+) + (2-) = (2+) + (2-) = 0$

(c) Numărul de moli în 1,32 g $(NH_4)_2SO_4$ este

$$\frac{1{,}32\ g}{132\ g/mol} = 0{,}0100\ moli$$

moli $NH_4^+ = 2(0{,}0100) = 0{,}0200$ moli

moli $SO_4^{2-} = 0{,}0100$ moli

$$\text{concentrația } NH_4^+ = \frac{0{,}0200\ moli}{0{,}500\ litri} = 0{,}0400\ M$$

$$\text{concentrația } SO_4^{2-} = \frac{0{,}0100\ moli}{0{,}500\ litri} = 0{,}0200\ M$$

Problema 24

Calculați concentrațiile molare ale celor trei ioni, Fe^{3+}, NH_4^+ și Cl^-, din 1,00 litru soluție formată din 0,100 moli clorură ferică, $FeCl_3$, și 0,100 moli clorură de amoniu, NH_4Cl.

Răspuns

$FeCl_3 \longrightarrow Fe^{3+} + 3\ Cl^-$

$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$

Din 0,100 moli $FeCl_3$ rezultă 0,100 moli ioni Fe^{3+} și 0,300 moli ioni Cl^-. Din 0,100 moli NH_4Cl rezultă 0,100 moli ioni NH_4^+ și 0,100 moli ioni Cl^-. Concentrațiile molare sînt prin urmare:

$$Fe^{3+} = \frac{0{,}100\ moli}{1{,}00\ litru} = 0{,}100\ M$$

$$NH_4^+ = \frac{0{,}100\ moli}{1{,}00\ litru} = 0{,}100\ M$$

$$Cl^- = \frac{0{,}300 + 0{,}100\ moli}{1{,}00\ litru} = 0{,}400\ M$$

Problema 25

Să presupunem că următorii compuși se dizolvă în apă formînd în soluție ioni mobili, separați. Scrieți formulele și denumirile ionilor care se formează.

(a) HI
(b) $CaCl_2$
(c) Na_2CO_3
(d) $Ba(OH)_2$
(e) KNO_3
(f) NH_4Cl

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

(a) H^+, ion de hidrogen; I^-, ion iodură.
(b) Ca^{2+}, ion de calciu; Cl^-, ion clorură.
(c) Na^+, ion de sodiu; CO_3^{2-}, ion carbonat.
(d) Ba^{2+}, ion de bariu; OH^-, ion hidroxid.
(e) K^+, ion de potasiu; NO_3^-, ion azotat.
(f) NH_4^+ ion amoniu; Cl^-, ion clorură.

Problema 26

Scrieți ecuația reacției care are loc cînd fiecare din următorii electroliți se dizolvă în apă.

(a) hidroxid de litiu (solid)
(b) acid azotic (lichid)
(c) sulfat de potasiu (solid)
(d) azotat de sodiu (solid)
(e) iodură de amoniu (solid)
(f) carbonat de potasiu (solid)

Răspuns

(a) $LiOH \longrightarrow Li^+ + OH^-$
(b) $HNO_3 \longrightarrow H^+ + NO_3^-$
(c) $K_2SO_4 \longrightarrow 2\,K^+ + SO_4^{2-}$
(d) $NaNO_3 \longrightarrow Na^+ + NO_3^-$
(e) $NH_4I \longrightarrow NH_4^+ + I^-$
(f) $K_2CO_3 \longrightarrow 2\,K^+ + CO_3^{2-}$

Problema 27

Ce ion vor forma toți acizii menționați la p. 95 din Manual?

Răspuns

$H^+(aq)$.

Problema 28

Ce ion vor forma toate bazele menționate la p. 95 din Manual?

Răspuns

$OH^-(aq)$.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 29

În experiența 16, ați amestecat soluții de azotat de plumb și iodură de sodiu. Scrieți o ecuație a reacției care are loc. Arătați doar speciile importante.

Răspuns

$$Pb^{2+} + 2\,I^- = PbI_2(s)$$

Problema 30

Scrieți ecuațiile reacțiilor dintre ionii bromură în soluție apoasă și:
(a) ioni de plumb în soluție apoasă,
(b) ioni de argint în soluție apoasă.
Folosiți tabelul 6-2 pentru a vedea cum se scriu aceste reacții.

Răspuns

(a) $Pb^{2+} + 2\,Br^- \longrightarrow PbBr_2$

(b) $Ag^+ + Br^- \longrightarrow AgBr$

Problema 31

La amestecarea soluțiilor de clorură de bariu, $BaCl_2$, și cromat de potasiu, K_2CrO_4, are loc următoarea reacție:

$$2\,K^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) + Ba^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq) \longrightarrow$$
$$\longrightarrow BaCrO_4(s) + 2\,K^+(aq) + 2\,Cl^-(aq)$$

(a) Arătați cum se conservă sarcina.
(b) Scrieți din nou ecuația arătînd doar speciile importante. Oare sarcina se conservă și dacă se scrie astfel ecuația?
(c) Să presupunem că 1,00 litru $BaCl_2$ 0,500 *M* se amestecă cu 1,00 litru K_2CrO_4 0,200 *M*. Să mai presupunem că $BaCrO_4$ are o solubilitate neglijabilă. Calculați concentrațiile tuturor speciilor ionice prezente după ce s-a terminat precipitarea.

Răspuns

Scrieți ecuațiile ionice globale și egalați sarcinile:
(a) Suma sarcinilor electrice ale reactanților este:
$2\,K^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) + Ba^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq)$
$(2+) \quad + (2-) \quad + (2+) \quad + (2-) = 0$
Suma sarcinilor electrice ale produșilor de reacție este:
$BaCrO_4(s) + 2\,K^+(aq) + 2\,Cl^-(aq)$
$(0) \quad + (2+) \quad + (2-) = 0$
Însumînd aceste sarcini constatăm că s-a conservat sarcina deoarece $0 = 0$.

(b) $CrO_4^{2-}(aq) + Ba^{2+}(aq) \rightarrow BaCrO_4(s)$

Scanned with OKEN Scanner

(c) 0,500 M $BaCl_2$ conţin 0,500 M Ba^{2+} şi 1,00 M Cl^-
0,200 M K_2CrO_4 conţin 0,400 M K^+ şi 0,200 M CrO_4^{2-}.
Cînd se amestecă cele două soluţii, volumul se dublează şi, deci, concentraţiile de Cl^- şi K^+ se reduc la jumătate:
$K^+ = 0{,}200\ M$
$Cl^- = 0{,}500\ M$.
În plus, reacţia
$Ba^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \longrightarrow BaCrO_4(s)$
va avea loc cît timp mai rămîn atît ioni de Ba^{2+}, cît şi ioni de CrO_4^{2-} (presupunînd că $BrCrO_4$ are o solubilitate neglijabilă). Deoarece există un exces de ioni de Ba^{2+}, practic se vor consuma toţi ionii CrO_4^{2-}.
CrO_4^{2-} = neglijabil
Soluţia conţinea iniţial 0,500 moli de ioni Ba^{2+} din care 0,200 moli au fost precipitaţi de către ionii CrO_4^{2-}. Restul de 0,300 moli de ioni Ba^{2+} este dizolvat în 2,00 litri, deci

$$Ba^{2+} = \frac{0{,}300 \text{ moli}}{2{,}00 \text{ litri}} = 0{,}150\ M$$

Problema 32

Ce se va întîmpla dacă se amestecă volume egale de Na_2SO_3 0,2 M şi $MgSO_4$ 0,2 M? Dacă are loc o reacţie, scrieţi ecuaţia ionică globală.

Răspuns

Se va forma un precipitat de $MgSO_3$.

$$Mg^{2+} + SO_3^{2-} \longrightarrow MgSO_3(s)$$

Problema 33

Folosind tabelul 6-2, faceţi aprecieri asupra solubilităţilor compuşilor conţinînd următorii ioni:

	Anion	Cationi
(a)	carbonat, CO_3^{2-}	ioni alcalini (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+)
(b)	carbonat, CO_3^{2-}	ioni alcalino-pămîntoşi (Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+})
(c)	sulfură, S^{2-}	ioni alcalino-pămîntoşi (Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+})

Răspuns

(a) Toţi carbonaţii alcalini sînt solubili în apă.
(b) Toţi carbonaţii alcalino-pămîntoşi au solubilităţi mici în apă.
(c) Toate sulfurile alcalino-pămîntoase sînt solubile în apă.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 34

Scrieți cîte o formulă empirică corespunzătoare fiecăruia din următorii compuși și indicați care din ei au solubilități reduse.

(a) sulfură de argint
(b) sulfură de potasiu
(c) sulfură de amoniu
(d) sulfură de nichel
(e) sulfură feroasă
(f) sulfură ferică

Răspuns

(a) Ag_2S (solubilitate mică)
(b) K_2S
(c) $(NH_4)_2S$
(d) NiS (solubilitate mică)
(e) FeS (solubilitate mică)
(f) Fe_2S_3 (solubilitate mică)

Problema 35

Scrieți ecuația ionică globală a reacției care are loc la amestecarea unor volume egale de soluții 0,2 *M* din următoarele perechi de compuși:

(a) azotat de argint și bromură de amoniu
(b) $SrBr_2$ și $NaNO_3$
(c) hidroxid de sodiu și clorură de aluminiu
(d) clorură de bariu și sulfat de sodiu.

Răspuns

(a) $Ag^+ (aq) + Br^- (aq) \longrightarrow AgBr(s)$
(b) Nu se formează produs solid
(c) $Al^{3+} (aq) + 3\ OH^- (aq) \longrightarrow Al(OH)_3(s)$
(d) $Ba^{2+} (aq) + SO_4^{2-} (aq) \longrightarrow BaSO_4(s)$

Problema 36

Pe baza următoarele observații, stabiliți ce ioni s-ar putea găsi într-o soluție, dacă

(a) la adăugarea fie de $Cl^- (aq)$, fie de $SO_4^{2-}(aq)$, se formează un precipitat?
(b) se formează un precipitat la adăugarea de $Cl^-(aq)$, dar nu și la adăugarea de $SO_4^{2-}(aq)$?
(c) se formează un precipitat la adăugarea de $SO_4^{2-}(aq)$, dar nu cînd se adaugă $Cl^- (aq)$?

Răspuns

(a) Soluția trebuie să conțină $Pb^{2+}(aq)$.
(b) Soluția trebuie să conțină ioni de $Cu^+(aq)$, $Ag^+(aq)$ și/sau $Hg_2^{2+}(aq)$.
(c) Soluția trebuie să conțină ioni de $Ca^{2+}(aq)$, $Sr^{2+}(aq)$ și/sau $Ba^{2+}(aq)$.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 37

Folosiţi tabelul 6-2 pentru a stabili care din următoarele substanţe solubile va permite o separare din soluţie apoasă a ionilor de magneziu de cei de bariu. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor pentru cazurile în care se poate face separarea.

(a) carbonat de amoniu
(b) bromură de sodiu
(c) sulfat de potasiu
(d) hidroxid de sodiu

Răspuns

(a) Nu se separă, precipită ambii cationi.
(b) Nu se separă, nu precipită nici unul dintre cationi.
(c) Este posibilă separarea

$$Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow BaSO_4\,(s)$$

(d) Este posibilă separarea

$$Mg^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \rightarrow Mg(OH)_2\,(s)$$

Problema 38

Se adaugă o anumită cantitate de soluţie 2 *M* de NaBr la o probă care conţine cîte 0,1 *M* din fiecare din următorii ioni: Ag^+, Cu^+, Fe^{2+} şi Ca^{2+}. Se formează precipitatul *A*, care se filtrează. La filtrat se adaugă o soluţie de sulfură de sodiu şi rezultă precipitatul *B*. Acest precipitat este separat prin filtrare, iar în filtrat se adaugă o soluţie 2 *M* de carbonat de sodiu, rezultînd precipitatul *C*. Care este compoziţia lui *A*, *B* şi *C*?

Răspuns

A este un amestec de AgBr şi CuBr.
B este FeS.
C este $CaCO_3$.

PROBLEME PROPUSE PENTRU TEST

Următoarele întrebări sînt propuse pentru o probă de control la care se permite folosirea Manualului. Ele sînt mai multe decît este necesar şi de aceea trebuie efectuată o selecţie.

1. Ionii pozitivi se formează din atomi neutri prin pierdere de:
(a) protoni
(b) apă
(c) energie
(d) electroni
(e) nici unul din aceste procese.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns: (d)

2. Indicați formula a doi ioni metalici care au același număr de electroni cu Na^+.

Răspuns: Mg^{2+}, Al^{3+}

3. Care din următoarele perechi de ioni credeți că va forma precipitate cînd se amestecă volume egale de soluții 0,2 *M*? Scrieți formulele precipitatelor formate.

(a) Na^+, SO_4^{2-}
(b) Ba^{2+}, CO_3^{2-}
(c) NH_4^+, CO_3^{2-}
(d) Fe^{3+}, OH^-
(e) Pb^{2+}, Cl^-
(f) Na^+, S^{2-}
(g) Ca^{2+}, PO_4^{3-}

Răspuns

(b) $BaCO_3$
(d) $Fe(OH)_3$
(e) $PbCl_2$
(g) $Ca_3(PO_4)_2$

Dîndu-se soluții 2×10^{-3} *M* de $Pb(NO_3)_2$ și Na_2SO_4, găsiți răspunsurile pentru următoarele două întrebări.

4. Ce ioni vor fi prezenți în fiecare din cele două soluții? Și în ce concentrații?

Răspuns

Pb^{2+}, NO_3^- în prima soluție și Na^+, SO_4^{2-} în a doua soluție. Concentrațiile sînt:

$Pb^{2+} = 2 \times 10^{-3}$ moli/litru
$NO_3^- = 4 \times 10^{-3}$ moli/litru
$Na^+ = 4 \times 10^{-3}$ moli/litru
$SO_4^{2-} = 2 \times 10^{-3}$ moli/litru

5. Care ioni vor forma un precipitat, dacă se amestecă soluțiile?

Răspuns: Pb^{2+} și SO_4^{2-}

6. Care din următoarele substanțe credeți că va forma soluții ionice în apă?
(a) CO_2
(b) CCl_4
(c) C
(d) O_2
(e) NaI

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns: (e)

7. Compusul HCN formează CN^- (ion cianură) cînd se dizolvă în apă. Dată fiind indicaţia că ionul CN^- se comportă oarecum la fel cu ionii halogenură, scrieţi formulele următorilor compuşi şi indicaţi pe cei care credeţi că au o solubilitate mică în apă.

(a) cianură de amoniu
(b) cianură de bariu
(c) cianură de argint.

Răspuns

(a) NH_4CN
(b) $Ba(CN)_2$
(c) AgCN, la care ne aşteptăm să aibă o solubilitate mică în apă.

8. Să presupunem că vreţi să separaţi Ba^{2+} de Co^{2+}. Care din următorii reactivi ar putea fi utilizat cu succes: NaCl, Na_2CO_3, NaOH?

Răspuns

NaOH, deoarece $Co(OH)_2$ precipită, pe cînd $Ba(OH)_2$ nu precipită.
Na_2CO_3 formează compuşi solizi cu ambii ioni.
NaCl nu formează produşi solizi cu nici unul dintre ioni.

9. Explicaţi de ce este de aşteptat ca $MgCl_2$ să aibă o structură cristalină diferită de NaCl.

Răspuns

Formula empirică a $MgCl_2$ conţine doi atomi de clor la fiecare atom de metal în locul raportului 1:1 ca la NaCl. De aceea, aşezînd cîte un ion de Mg^{2+} în locul fiecărui Na^+ din reţeaua NaCl, sarcinile nu ar mai fi egale. La acelaşi număr de ioni negativi, trebuie să se găsească doar jumătate din numărul de cationi. Deci, trebuie să ne aşteptăm la o structură diferită.

10. Specificaţi care din următorii ioni sînt monoatomici şi care sînt poliatomici şi indicaţi care sînt cationi şi care sînt anioni: Tl^+, $TeCl_6^{2-}$ Te^{2-}, ReO_3^-, $(CH_3)_4N^+$, N_3^-, $Hg_3Cl_3O^+$, ZrF_7^{3-}, U^{4+}, $N_2H_6^{2+}$.

Răspuns

	Cationi	Anioni
Monoatomici	Tl^+, U^{4+}	Te^{2-}
Poliatomici	$(CH_3)_4N^+$	$TeCl_6^{2-}$
	$Hg_3Cl_3O^+$	ReO_3^-
	$N_2H_6^{2+}$	N_3^-, ZrF_7^{3-}

11. Ce masă de NaOH(s) este necesară pentru a prepara 200 ml soluţie 0,5 *M*?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Masa molară a NaOH = 23 + 16 + 1 = 40 g

$$\left(\frac{40 \text{ g NaOH}}{\text{mol}}\right)\left(\frac{0{,}5 \text{ moli}}{\text{litru}}\right)\left(\frac{200 \text{ ml}}{1\,000 \text{ ml/litru}}\right) = 4 \text{ g NaOH}$$

Datele care urmează se referă la întrebările 12—14. Se dizolvă suficientă Na_2S în apă pentru a forma o soluție 2,0 *M*.

12. Care este concentrația fiecărui ion?

Răspuns

$S^{2-} = 2{,}0\ M$
$Na^+ = 4{,}0\ M$

13. Ce credeți că se întîmplă dacă la soluția de sulfură se adaugă o soluție 0,50 *M* de acetat de taliu ($TlC_2H_3O_2$)?

Răspuns

Noile combinații posibile de ioni sînt $Na^+C_2H_3O_2^-$ și $Tl_2^+S^{2-}$. Tabelul 6-2 arată că toți acetații sînt solubili, iar toate sulfurile care nu sînt trecute în tabel sînt doar puțin solubile. De aceea, s-ar putea forma un precipitat de Tl_2S. Această sare are o solubilitate în apă de numai 0,22 g/l.

14. Cîtă soluție 0,5 *M* de $TlC_2H_3O_2$ va fi necesară pentru a reacționa cu 20 ml din soluția de Na_2S? Se presupune că reacția este totală.

Răspuns

$$2\ Na^+ + S^{2-} + 2\ Tl^+ + 2\ C_2H_3O_2^- \longrightarrow 2\ Na^+ + 2\ C_2H_3O_2^- + Tl_2S$$

$$\left(\frac{20 \text{ ml}}{1000 \text{ ml/litru}}\right)\left(\frac{2 \text{ moli } Na_2S}{\text{litru}}\right)\left(\frac{2 \text{ moli } TlC_2H_3O_2}{\text{mol } Na_2S}\right)\left(\frac{\text{litru}}{0{,}50 \text{ moli}}\right)$$

$= 0{,}16$ litri soluție de $TlC_2H_3O_2$.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 7

ORDINEA ATOMILOR

SCOP ŞI METODICĂ

Capitolul 7 este o introducere în structura atomului şi în Tabelul Periodic. Elevii vor căpăta o mulţime de alte informaţii cu privire la acest Tabel Periodic pe măsură ce avansează lecţiile. Capitolele 8, 9 şi 19 vor tratata problema în amănunt. Capitolul de faţă se limitează la studiul faptelor experimentale: se scot în evidenţă aspectele generale ale acestor fapte observate, şi se va începe doar în mică măsură să se dea explicaţii sau să fie corelate cu teoria structurală.

Detaliile asupra proprietăţilor periodice sînt date prin demonstraţii practice. Se va discuta apoi Tabelul ca expresie a „regularităţii". Acest mod de tratare îi convinge pe elevi de necesitatea unui anumit sistem periodic pentru organizarea informaţiilor. Acest lucru este realizat de Tabelul Periodic, care cuprinde un număr extrem de mare de fapte experimentale chimice. Inerţia chimică a gazelor rare este folosită ca punct de plecare pentru organizarea regularităţilor, care apar mai întîi la elemente, iar ulterior la compuşi.

În capitolul de faţă, elevii vor veni în contact cu multe noţiuni şi fenomene chimice noi. Trebuie avut grijă ca nici profesorul şi nici elevul să nu se lase covîrşiţi de avalanşa de noţiuni. În această etapă concentraţi atenţia elevului asupra chimiei, care exprimă în modul cel mai pregnant grupul de relaţii şi periodicitatea. Aveţi în vedere că mai multe dintre capitolele următoare se ocupă şi ele de Tabelul Periodic.

REZUMAT

Introducerea prezintă unele date istorice: recunoaşterea metalelor şi nemetalelor şi existenţa oxizilor cu formule diferite.

Dezvoltarea noţiunii de periodicitate începe (7-1) printr-o aranjare a elementelor după masa molară a elementelor.

Recunoaştem că gazele rare sînt ceva neobişnuit şi le folosim pentru a sugera o altă aranjare care duce la grupe de elemente cu proprietăţi similare. Cîteva asemenea grupe vor fi studiate în detaliu: gazele rare (7-2), metalele alcaline (7-3) şi halogenii (7-4).

Capitolul se încheie cu o recapitulare (7-5).

NOŢIUNI NOI

1. Aranjamentul periodic al elementelor apare ca fiind o regularitate.
2. Gazele rare se diferenţiază din punct de vedere chimic deoarece au o reactivitate chimică relativ redusă.
3. Energia de ionizare.

Scanned with OKEN Scanner

PROGRAM ŞI MATERIALE AJUTĂTOARE

Timp sugerat — 5 zile

Paragraful din text	Tema şi alte lucrări	Exerciţii	Probleme		
			Uşoare	Medii	Grele
7—1	Tabelul Periodic		1	13	12, 15
7—2	Gazele rare		3	2	
7—3	Elementele alcaline	1, 2		5	
7—4	Halogenii	3	8	6, 7, 11	14
7—5	Recapitulare			4, 9, 10	
	Notă:				
	Exp. 19. Introducere în analiza calitativă, şi Exp. 20. Analiză calitativă — solubilităţi relative se pot introduce oriunde în cursul acestui capitol. Poate cel mai bine ar fi după paragraful 7—2.				

TRATARE

Introducere

Se va începe capitolul insistînd asupra varietăţii extraordinare a proprietăţilor manifestate de elemente. O formă a acestei varietăţi este reprezentată de intervalul temperaturilor de topire de la circa 14 K la peste 1000 K. Asemenea intervale sînt exemplificate cu elementele studiate în acest capitol. O altă proprietate care variază este reactivitatea chimică. Elementele la care ne referim în capitolul de faţă acoperă, de asemenea, un interval larg al acestei proprietăţi.

Există vreo 100 de elemente, majoritatea lor fiind capabile de a participa în reacţii, şi există aproximativ 100000 compuşi *anorganici* cunoscuţi. Este practic imposibil de a ţine minte chiar şi numai cîteva dintre proprietăţile unei părţi din aceşti compuşi. Trebuie deci să descoperim şi să folosim un anumit sistem şi o anumită ordine.

Pentru a dezvolta această idee puteţi arăta cîteva elemente şi compuşi pe care îi aveţi la îndemînă în laborator. Arătaţi-le la întîmplare, astfel încît să nu iasă în evidenţă nici o ordine, şi demonstraţi elevilor ce muncă ar reprezenta pentru ei dacă aţi începe să descrieţi proprietăţile fiecărui element şi i-aţi pune să le înveţe pe toate.

Dacă folosiţi doar elemente, atunci puteţi începe o discuţie concretă, cerîndu-le elevilor să grupeze materialele. Puteţi face o clasificare metal-nemetal, o ordonare după culoare, densitate sau duritate sau oricare altă proprietate. Acest exerciţiu vă va permite să scoateţi în evidenţă că Tabelul Periodic realizează corelarea multor fapte experimentale. Mai tîrziu, în cursul semestrului va trebui să explicăm unele din aceste proprietăţi.

Scanned with OKEN Scanner

7 —1. Tabelul Periodic

Faceţi pe elev să înţeleagă că Tabelul Periodic este o regularitate, descoperită în acelaşi mod în care copilul pierdut a aflat că „obiectele de lemn ard". Nu am prezentat încercările anterioare — triadele şi octavele — dar puteţi să le menţionaţi ca o etapă în lungul proces care a condus la Tabelul Periodic. Dezvoltarea lui este continuată pe măsură ce noi elemente se obţin în diversele acceleratoare de mare energie. Interesul deosebit manifestat în privinţa proprietăţilor lor reiese din dorinţa de a vedea dacă aceste elemente se aseamănă cu celelalte din perioadele anterioare. Capitolul 21 conţine o discuţie mai largă a acestor elemente sintetice.

În acest paragraf folosim o versiune mult simplificată a ceea ce a făcut Mendeleev. O idee importantă care trebuie subliniată este aceea că proprietăţile (mult mai multe decît cele pe care le prezentăm), ca acelea din tabelul 7-4, erau cunoscute de toţi chimiştii anilor 1860—1870. Ceea ce era necesar, era organizarea lor plus puţin curaj pentru a afirma că trebuie să mai existe şi alte elemente pentru a completa anumite locuri libere, astfel ca substanţele cu proprietăţi similare să se găsească împreună.

Remarcaţi că am introdus numărul atomic *fără* să-l definim. Elevul nu ştie încă nimic despre nucleul atomului şi despre neutron. Ele vor fi discutate în Capitolul 8. În această etapă, lăsaţi numărul atomic să fie doar un „număr de ordine", ca în tabelul 7-4.

S-au enumerat unele proprietăţi pentru a arăta că hidrogenul este unic în felul lui. El nu poate fi inclus nici în grupa metalelor alcaline şi nici în cea a halogenilor, deoarece proprietăţile sale nu pot fi prezise prin analogie cu proprietăţile celor două grupe. Această concluzie nu trebuie să provoace nici o nedumerire. Hidrogenul *nu trebuie* să se asemene cu nici una din aceste familii. Tabelul Periodic stabileşte doar care regularităţi *există* printre elemente. Să lăsăm faptele experimentale să ne arate ceea ce „trebuie" să facă hidrogenul. Dovezi suplimentare în această privinţă sînt date mai departe.

7 —2. Gazele rare

Să considerăm mai întîi gazele rare. Aceasta nu este ordinea de dezvoltare istorică, dar este o grupă cheie cu care se poate începe reprezentînd un punct de plecare propice pentru a prezenta pe scurt aranjamentul electronilor.

În cadrul discuţiei referitoare la gazele rare, insistaţi asupra faptului că se iau în considerare proprietăţile unei grupe de elemente şi nu proprietăţile unui singur element. O grupă este reprezentată printr-o coloană din Tabelul Periodic în forma pe care o folosim.

Gazele rare, neavînd în general proprietăţi chimice, fiind gaze incolore şi totodată nefiind uşor disponibile în laboratoarele de liceu, sînt mai greu de prezentat elevilor în cadrul unei demonstraţii practice. Totuşi, firmele cu neon sînt familiare tuturor, unele lămpi incandescente conţin argon; iar diverse tuburi de descărcări în gaze fac parte deseori din materialul didactic pentru lecţiile de fizică. Puteţi alege aceste exemple pentru a-i încredinţa pe elevi de existenţa gazelor rare.

Deoarece gazele rare nu manifestă aproape deloc proprietăţi chimice, singurele proprietăţi care pot fi menţionate sînt cele fizice. Manualul prezintă foarte clar aceste proprietăţi şi nu mai este necesară o discuţie cu clasa.

Scanned with OKEN Scanner

Arătați mai curînd că proprietățile fizice ale gazelor rare nu caracterizează gazele rare ca o grupă anumită de elemente. Caracterul efectiv unic al gazelor rare este reactivitatea lor chimică redusă.

Se poate folosi descoperirea relativ recentă a primilor compuși ai gazelor rare, făcută de Neil Bartlett (vezi H.H. Classen, *The Noble Gases* (Gazele rare), D.C. Heath & Co., Boston, 1966), pentru a ilustra mai multe lucruri. În primul rînd este un exemplu frumos în care noi descoperiri experimentale pot modifica o teorie bine împămîntenită. În al doilea rînd, mai sînt și alte lucruri interesante de observat, unele din ele relativ simple. În al treilea rînd, vor rezulta probabil unele teorii noi despre legătura chimică. Chiar și în aceste condiții, noile rezultate nu contrazic afirmațiile din Manual. Gazele rare *sînt* într-adevăr foarte inerte și se comportă ca o grupă unitară din punctul de vedere al Tabelului Periodic.

Bartlett și colaboratorii au găsit că Xe și F_2 reacționează la circa 400°C formînd XeF_4 (iar după fotoliză XeF_2), un solid incolor, care se topește în jur de 90°C. El cristalizează sub formă de cuburi mici care au aspectul cristalelor de NaCl. Datele de spectroscopie în infraroșu și de raze X arată că are o structură plană pătratică și nu una tetraedrică. Radonul formează compuși similari. Menționați că reacțiile cu fluor pot fi efectuate doar de chimiști care știu care sînt pericolele manevrării sale. Asemenea compuși noi nu sînt potriviți pentru a fi studiați de elevii începători.

În acest paragraf se introduce energia de ionizare. Ea este o proprietate importantă care ne aduce confirmările experimentale atît pentru structura atomică, cît și pentru comportarea chimică periodică. Convingeți-vă că elevul a înțeles aceste lucruri.

Urmează aici sau mai tîrziu în acest capitol

Exp. 19. INTRODUCERE ÎN ANALIZA CALITATIVĂ

Exp. 20. ANALIZA CALITATIVĂ — SOLUBILITĂȚI RELATIVE

7—3. Elementele alcaline

Scoateți din nou în evidență că se studiază o grupă de elemente și că astfel se sistematizează cunoștințele acumulate de chimiști. Această grupă de elemente are un electron în plus față de gazul rar cel mai apropiat. Aceste elemente reacționează de obicei pierzînd un electron și formînd ioni pozitivi. Subliniați caracteristicile lor ca metale și apoi concentrați-vă atenția asupra proprietăților indicate în tabelul 7-8 din Manual.

Pentru a răspunde la întrebarea despre variația inversă a temperaturilor de topire ale metalelor alcaline în comparație cu gazele rare, sugerați o diferență de „legătură" și amînați răspunsul amănunțit pînă la Capitolul 17. Pe scurt, răspunsul va include următoarele trei idei: Atomii gazelor rare cu număr atomic mai mare conțin mai mulți electroni și sînt mai voluminoși. Asemenea atomi mai voluminoși provoacă o atracție mai mare și au, prin urmare, temperaturi de topire mai ridicate. Atomii metalelor alcaline devin și ei mai voluminoși și conțin mai mulți electroni pe măsură ce crește numărul atomic. Dar numărul de electroni de valență (unu în acest caz) care joacă un rol important, nu crește; tăria legăturii scade însă, deoarece se modifică și alți factori (mărimea atomului).

Scanned with OKEN Scanner

Spre deosebire de gazele rare, metalele alcaline manifestă proprietăți chimice foarte ușor de pus în evidență. Sodiul poate fi utilizat ca element reprezentativ în demonstrații.

1. Tăiați două bucăți mici de sodiu metalic (mai mici ca un bob de mazăre) astfel încît să se vadă suprafețele curate. O bucată o așezați într-un vas umplut cu aer sau cu oxigen gazos. A doua bucată o introduceți într-un vas cu clor gazos *uscat* și le lăsați să stea. Urmăriți viteza cu care se formează produșii de reacție albi.

2. Tăiați o a treia bucată mică de sodiu metalic (mai mică decît o jumătate de bob de mazăre). Folosiți apoi o placă de sticlă sau geamul nișei pentru a vă proteja de eventuale stropiri. Introduceți sodiul în apă pură. Observați viteza de reacție.

Reacția sodiului cu clorul este descrisă și în *Tested Demonstrations* (Demonstrații verificate) (p. 58). Vezi p. 190.

Discutați reacțiile metalelor alcaline cu clorul și cu apa.

7—4. Halogenii

Arătați că un atom neutru al oricărui element din această grupă are exact un electron mai puțin decît cel mai apropiat gaz rar. Ar fi firesc să ne așteptăm ca aceste elemente să participe în reacții care ar duce la captarea unui electron. De fapt, reacția sodiului cu clorul, menționată la metalele alcaline, descrie exact acest lucru.

Ca și metalele alcaline, halogenii manifestă reactivități chimice definite. Puteți să demonstrați formarea de Cl_2, Br_2 și I_2 și să dați unele exemple ale reacțiilor lor pentru a completa descrierea proprietăților lor chimice. *Nu folosiți* potasiu — detonează cu Br_2 și I_2.

Toți halogenii atrag electroni, iar în soluție apoasă, tendința lor de a forma ioni scade de la fluor la iod. Mai tîrziu (Capitolul 19) puteți da unele detalii despre procesele implicate care au fost postulate acum.

Electronii pot fi puși în comun între atomii unor elemente diferite, formînd compuși relativ stabili. Hidracizii halogenilor ilustrează această posibilitate. În stare de gaz uscat, hidracizii sînt molecule covalente. Introduse în apă, ei reacționează cu apa, formînd ioni.

7—5. Recapitulare

Manualul descrie foarte pe scurt o parte din istoricul concepțiilor care au dat naștere Tabelului Periodic. Atîta este suficient ca istoric. Dacă cineva este în mod special interesat în această privință i se pot recomanda articolele originale ale lui Mendeleev (în versiunea engleză reproduse în *World of Mathematics*, vol. 2, p. 913—918, Editor J.R. Newman, Simon and Schuster, 1956. Articolul următor este o relatare a vieții lui Mendeleev făcută de B. Jaffe).

Pentru a rezuma capitolul, încercați să recapitulați cunoștințele elevilor despre elemente. Demonstrați elevilor că ei pot pretinde acum că posedă cunoștințe ordonate privind proprietățile a douăzeci de elemente și a unora dintre compușii lor. În plus asemenea cunoștințe ordonate creează baza pentru a face observații corecte asupra proprietăților altor elemente și a compușilor lor.

Scanned with OKEN Scanner

MATERIAL SUPLIMENTAR

Cărți

H.N. Alyea și F.B. Dutton, TESTED DEMONSTRATIONS IN CHEMISTRY (Demonstrații verificate în chimie), Journal of Chemical Education. Easton, Pa. (1960)

R.T. Sanderson, CHEMICAL PERIODICITY (Periodicitatea chimică), Reinhold Publishing Corp., New York (1960), prezintă multe proprietăți aranjate într-un sistem periodic. Se tratează pe larg compuși anorganici binari.

W.L. Jolly, THE CHEMISTRY OF NON-METALS (Chimia nemetalelor), Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J. (1966). Prepararea, proprietățile și utilizările gazelor rare, halogenilor, plus grupa oxigenului și azotului.

DISCUTAREA PRINCIPIILOR DE BAZĂ

Forma Tabelului Periodic

S-a publicat un număr mare de reprezentări ale Tabelului Periodic, sub formă de cercuri concentrice, în scară sau într-o aranjare elicoidală. Fiecare aranjament are avantajele sale pentru evidențierea regularității unei anumite proprietăți, însă *forma lungă* folosită în acest curs, a fost aleasă pentru că ea corespunde cel mai bine nevoilor majorității chimiștilor.

Tabelul Periodic este împărțit în *perioade* și *coloane* (*grupe*). Prima perioadă conține 2 elemente; a doua perioadă, 8 elemente; a treia perioadă, 8 elemente; a patra perioadă, 18 elemente, a cincea perioadă, 18 elemente; a șasea perioadă, 32 elemente, iar a șaptea perioadă este incompletă. Nucleele atomice ale elementelor din a șaptea perioadă sînt instabile. Nici unul din elementele de după uraniu, numărul 92, nu există în stare naturală în cantități măsurabile.

Elementele dintr-o coloană verticală a Tabelului Periodic constituie o *grupă* sau o *familie chimică*. Unele grupe sau familii au căpătat denumiri specifice; de exemplu, elementele alcaline și familia halogenilor. Uneori grupele sînt identificate prin *numărul grupei*, așa cum se vede pe planșele cu Tabelul Periodic. Din păcate, se folosesc diverse sisteme de numerotare. Pentru a evita neînțelegerile, folosiți denumirea familiilor mai degrabă decît numerotarea lor.

Regula octetului

În lecțiile tradiționale de chimie din liceu se acorda o importanță deosebită „regulei octetului" în legătura chimică. Această regulă, bazată pe existența a opt electroni pe nivelele exterioare de energie, se poate aplica la elementele din perioada a doua și a treia a Tabelului Periodic, dar nu și în cazul hidrogenului din prima perioadă și nici la elementele de după argon. În plus, vom vedea că regula octetului nu se aplică nici chiar la unii compuși din perioada a doua și a treia, ca pentaclorura de fosfor (PCl_5) sau la compuși ca tetraclorura de sulf (SCl_4) sau hexafluorura de sulf (SF_6). Nu predați această regulă. Așteptați pînă se discută orbitalii și alte reprezentări (Capitolul 10). În schimb, insistați asupra stabilității speciale a păturilor electronice în grupa gazelor rare.

O discuție mai largă a legăturii chimice se va face în capitolele următoare. Pentru moment ne vom limita doar la explicațiile mai generale referitoare la

Scanned with OKEN Scanner

legătura chimică. Într-o serie de cursuri de liceu s-a menționat prea amplu legătura ionică. Vom limita această noțiune doar la acele substanțe în care prezența ionilor este certă. Atît legătura ionică, cît și cea covalentă, vor fi discutate sub forma electronilor atrași de două nuclee pozitive.

RĂSPUNSURI LA EXERCIȚII ȘI PROBLEME

Exercițiul 7-1

Scrieți cele patru ecuații ale reacțiilor dintre clor și litiu, potasiu, rubidiu și cesiu.

Răspuns

$Cl_2 + 2\ Li \longrightarrow 2\ LiCl$

$Cl_2 + 2\ K \longrightarrow 2\ KCl$

$Cl_2 + 2\ Rb \longrightarrow 2\ RbCl$

$Cl_2 + 2\ Cs \longrightarrow 2\ CsCl$

Exercițiul 7-2

Scrieți cele patru ecuații ale reacțiilor dintre apă și litiu, potasiu, rubidiu și cesiu.

Răspuns

$2\ Li + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ Li^+ + 2\ OH^- + H_2$

$2\ K + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ K^+ + 2\ OH^- + H_2$

$2\ Rb + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ Rb^+ + 2\ OH^- + H_2$

$2\ Cs + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ Cs^+ + 2\ OH^- + H_2$

Exercițiul 7-3

Scrieți ecuațiile reacțiilor fiecărui metal alcalin cu halogenul din aceeași perioadă a Tabelului Periodic.

Răspuns

$2\ Li + F_2 \longrightarrow 2\ LiF$

$2\ Na + Cl_2 \longrightarrow 2\ NaCl$

$2\ K + Br_2 \longrightarrow 2\ KBr$

$2\ Rb + I_2 \longrightarrow 2\ RbI$

$2\ Cs + At_2 \longrightarrow 2\ CsAt$

Scanned with OKEN Scanner

Problema 1

Scrieți formulele moleculare ale combinațiilor cu hidrogenul formate de elementele din perioada a doua, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne. Indicați la fiecare compus raportul atomic H/M.

Răspuns

LiH	BeH_2	BH_3	CH_4	NH_3	H_2O	HF
1/1	2/1	3/1	4/1	3/1	2/1	1/1

Nu se cunoaște nici un compus al neonului cu hidrogenul. Compusul BH_3 nu a fost izolat, dar B_2H_6 este foarte bine cunoscut, avînd același raport $H/B = 3$.

Problema 2

Cum se explică, pe baza atracțiilor dintre atomi, sensul în care variază temperaturile de fierbere și temperaturile de topire ale gazelor rare?

Răspuns

Atît temperaturile de topire, cît și temperaturile de fierbere cresc de la heliu la radon. Forțele de atracție trebuie să crească pe măsură ce coborîm într-o grupă din Tabelul Periodic.

Problema 3

De ce în multe becuri electrice se folosește argon?

Răspuns

Se folosește argon pentru că el este inert și nu reacționează cu wolframul. Prezența argonului asigură, în acest mod, o viață mai lungă a becurilor electrice. În plus, prezența unui gaz permite ca filamentele să piardă mai multă căldură și, deci, să rămînă mai reci decît atunci cînd becul este vidat.

Problema 4

Care din următoarele formule *NU* este o formulă corectă a unei substanțe în condiții normale de laborator?

(a) $H_2S(g)$
(b) $CaCl_2(s)$
(c) $He(g)$
(d) $NaNe(s)$
(e) $Al_2O_3(s)$

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns: (d)

Problema 5

Folosiți indicațiile din tabelul 7-8, p. 130 din Manual, pentru a stabili proprietățile elementului 87, franciu. Scrieți ecuațiile echilibrate ale unor reacții chimice presupuse pentru franciu.

Răspuns

	Franciu	Valori prezise
Numărul de ordine	87	
Masa molară, g	220	(Extrapolați masele molare sau raportul dintre masa molară și numărul de ordine)
Temperatura de fierbere, °C	650—700	extrapolarea valorilor din tabelul 7-8
Temperatura de topire, °C	20—30	
Densitatea la 20°C g/cm³	2,5	
Energia de ionizare, kcal/mol	80	

$$2\ Fr + Cl_2 \longrightarrow 2\ FrCl$$

$$2\ Fr + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ Fr^+ + 2\ OH^- + H_2$$

Problema 6

Utilizați datele din tabelul 7-9, p. 113 din Manual, pentru a stabili proprietățile elementului 85, astatiniu. Faceți o listă cu unele reacții chimice presupuse pentru astatiniu.

Răspuns

Astatiniu	Valori prezise
Numărul de ordine	85
Masa molară, g	216
Formula moleculară	At_2 (analogie cu Cl_2 etc.)
Temperatura de fierbere, °C	300—400 (extrapolarea celorlalte valori)
Temperatura de topire, °C	200—300 (extrapolarea celorlalte valori)

$$Na(s) + 1/2\ At_2(g) \longrightarrow NaAt(s) + \text{energie}$$

$$H_2(g) + At_2(g) \longrightarrow 2\ HAt(g)$$

$$HAt(g) + \text{apă} \longrightarrow H^+(aq) + At^-(aq)$$

Problema 7

Cum variază proprietățile fizice ale halogenilor în comparație cu cele ale gazelor rare? Comparați temperaturile de fierbere, temperaturile de topire și energiile de ionizare.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Să considerăm că ne deplasăm de sus în jos (spre numere de ordine mai mari) în fiecare grupă. Primele două proprietăți cresc, iar cea de a treia scade la ambele grupe de elemente. Fiecare halogen are o temperatură de fierbere mai ridicată, o temperatură de topire mai ridicată și o energie de ionizare mai joasă decît gazul rar învecinat.

Problema 8

Clorul este folosit frecvent ca dezinfectant în bazinele de înot. Cînd se dizolvă în apă, clorul reacționează formînd acid hipocloros.

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCl(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Ce se întîmplă cînd se dizolvă brom, Br_2, în apă? Scrieți ecuația reacției.

Răspuns

Presupunînd o comportare chimică similară, putem considera că bromul reacționează formînd acid hipobromos, HOBr.

$$Br_2 + H_2O \rightleftharpoons HOBr(aq) + H^+(aq) + Br^-(aq)$$

Problema 9

Pe baza următoarelor indicații experimentale, identificați care familie chimică și care anume element sînt descrise. Răspundeți separat la fiecare întrebare. Identificați elementul respectiv cît mai repede, cu un minim de informații.

Elementul A:

(a) are o energie de ionizare mai mare de 400 kcal/mol,
(b) este gaz la temperatura camerei,
(c) reacționează ușor cu elementul cu numărul 11, formînd un solid ionic,
(d) are cea mai ridicată energie de ionizare față de toate elementele din grupă.

Elementul B:

(a) are o energie de ionizare mai mică de 400 kcal/mol,
(b) are o temperatură de fierbere peste 800°C,
(c) reacționează cu anumite elemente, formînd solide ionice;
(d) reacționează cu hidrogenul în raport 1 : 1,
(e) reacționează cu apa, punînd în libertate hidrogen gazos,
f) are cea mai mică masă molară și densitate dintre toate elementele din grupă.

Elementul C:

(a) nu formează o hidrură,
(b) are o temperatură de fierbere sub 25°C,

Scanned with OKEN Scanner

(c) are o energie de ionizare mai mică de 300 kcal/mol,
(d) formează compuși atît cu fluorul, cît și cu oxigenul.

Răspuns

Elevii vor răspunde la problemele 9 și 10 folosind datele din tabelele 7-6, 7-8 și 7-9 din Manual.

Elementul A:

(a) Halogenii sau gazele rare pot avea energii de ionizare mai mari de 400 kcal/mol.
(b) Halogenii sau gazele rare sînt gazoase.
(c) Halogenii reacționează ușor cu elementul 11.
(d) Fluorul are cea mai mare energie de ionizare dintre halogeni.

Elementul B:

(a) Metalele alcaline, halogenii sau gazele rare pot avea energii de ionizare sub 400 kcal/mol.
(b) Doar metalele alcaline au temperaturi de fierbere peste 800°C.
(c) Metalele alcaline și halogenii reacționează cu anumite elemente, formînd solide ionice.
(d) Metalele alcaline sau halogenii reacționează cu hidrogenul în raport 1 : 1.
(e) Metalele alcaline reacționează cu apa, punînd în libertate $H_2(g)$.
(f) Litiul are cea mai mică masă molară din familia metalelor alcaline.

Elementul C:

(a) Gaz rar
(b) Halogen sau gaz rar.
(c) Halogen sau gaz rar.
(d) Xenon.

Problema 10

Vedeți indicațiile de la problema 9.

Elementul D:

(a) este solid la temperatura camerei,
(b) reacționează cu anumite elemente, formînd solide ionice,
(c) formează o hidrură,
(d) nu reacționează cu apa.

Elementul E:

(a) este un bun conductor de electricitate,
(b) are o energie de ionizare mai mică de 100 kcal/mol,
(c) se topește la o temperatură ceva mai mare de 25°C.

Scanned with OKEN Scanner

Elementul F:

(a) formează uşor o hidrură gazoasă,
(b) hidrura reacţionează cu apa formînd o soluţie acidă,
(c) reacţionează cu metalele alcaline, la cald, formînd un solid ionic,
(d) are cea mai mică temperatură de fierbere şi cea mai ridicată energie de ionizare dintre toate elementele familiei din care face parte.

Răspuns

Elementul D:

(a) Metal alcalin sau iod.
(b) Metal alcalin sau iod.
(c) Metal alcalin sau iod.
(d) Iod.

Elementul E:

(a) Metal alcalin.
(b) Cesiu sau rubidiu
(c) Cesiu

Elementul F:

(a) Halogen
(b) Halogen
(c) Halogen.
(d) Fluor.

Problema 11

Metalele din grupa a doua a Tabelului Periodic se combină cu halogenii, formînd solide ionice. Scrieţi o ecuaţie generală pentru a reprezenta aceste reacţii, folosind simbolurile generice M, pentru metale, şi X, pentru halogeni.

Răspuns

$$M(s) + X_2(g) \longrightarrow MX_2(s)$$

Problema 12

Folosiţi tabelul 7-4 din Manual şi Tabelul Periodic pentru a sugera formule corespunzătoare compuşilor formaţi din următoarele perechi de elemente:

(a) stronţiu-sulf
(b) galiu-fluor
(c) beriliu-telur
(d) clor-iod
(e) arsen-brom

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

(a) SrS
(b) GaF_3
(c) BeTe
(d) ICl
(e) $AsBr_3$

Problema 13

Elementele metalice, Na, Mg și Si din perioada a treia a Tabelului Periodic au raze atomice de 1,9, 1,6 și, respectiv 1,3 Å. Evaluați dimensiunea unui atom de aluminiu. (1 Å = 10^{-8} cm = 10^{-10} m).

Răspuns

Din reprezentarea grafică a razei atomice în funcție de numărul grupei se interpolează

raza Al = 1,4 Å

Valoarea experimentală este 1,4 Å.

Problema 14

Dimensiunea unui atom poate fi exprimată ca fiind cea mai mică distanță la care se poate apropia un alt atom. Pentru halogeni, valorile sînt: F, 1,35; Cl, 1,80 și Br, 1,95 Å. Evaluați valoarea pentru iod.

Răspuns

Din reprezentarea grafică a dimensiunii în funcție de masa molară, se extrapolează pentru iod o valoare de 2,4 Å. Valoarea experimentală este 2,2 Å.

Problema 15

Căldurile de vaporizare ale unor elemente din perioada a cincea a Tabelului Periodic sînt; Y, 94; Zr, 139; Mo, 142; Tc, 138; Rh, 118 și Ag, 61 kcal/mol. Evaluați valorile pentru Nb, Pd și Ru.

Răspuns

Faceți o reprezentare grafică a căldurii de vaporizare în funcție de masa atomică. Valorile evaluate și valorile experimentale sînt:

Element	Căldura de vaporizare, kcal/mol	
	evaluată	experimentală
niobiu	135–145	166
ruteniu	125–130	136
paladiu	75–90	90

Scanned with OKEN Scanner

PROBLEME PROPUSE PENTRU TEST

Următoarele întrebări sînt propuse pentru o probă de control la care se permite folosirea Manualului. Ele sînt mai multe decît este necesar și de aceea trebuie efectuată o selecție.

1. Preziceți formulele bromurilor elementelor din perioada a treia a Tabelului Periodic. Începeți cu sodiul.

Răspuns

$NaBr$, $MgBr_2$, $AlBr_3$, $SiBr_4$, PBr_3, SBr_2, $ClBr$.

2. Scrieți ecuațiile următoarelor reacții:

(a) Rubidiu cu brom
(b) Rubidiu cu apă
(c) Stronțiu cu brom
(d) Brom cu hidrogen gazos

Răspuns

(a) $2\ Rb(s) + Br_2(l) \rightleftharpoons 2\ RbBr(s)$

(b) $2\ Rb(s) + 2\ H_2O(l) \rightleftharpoons 2\ Rb^+(aq) + 2\ OH^-(aq) + H_2(g)$

(c) $Sr(s) + Br_2(l) \rightleftharpoons SrBr_2(s)$

(d) $Br_2(l) + H_2(g) \rightleftharpoons 2\ HBr(g)$

3. Care dintre următoarele afirmații este FALSĂ?
Elementele din prima grupă a Tabelului Periodic
(a) se numesc elemente alcaline,
(b) formează compuși cu oxigenul,
(c) formează hidruri cu formula MH_3,
(d) au temperaturi de topire care scad pe măsură ce crește numărul de ordine,
(e) reacționează energic cu clorul.

Răspuns: (c)

4. Folosiți tabelul 7-3 pentru a prezice formula clorurii de galiu.

Răspuns

$GaCl_3$, din formula dată pentru oxid.

5. Identificați care element este colorat, are o energie de ionizare între 250 și 300 kcal/mol și fierbe mai sus de temperatura camerei.

Răspuns

Br_2 este roșu, E.I. = 273 kcal/mol, fierbe la 58,8°C.

Scanned with OKEN Scanner

6. Care dintre următoarele formule NU este rațională?

(a) ICl
(b) $XeCl_4$
(c) K_2S
(d) $LiBr_2$
(e) Br_2

Răspuns: (d)

7. Cum se numește elementul care are următoarele proprietăți?
(a) Este solid la temperatura camerei.
(b) Este un nemetal.
(c) Formează un ion cu sarcina —1.
(d) Molecula sa în stare gazoasă este biatomică.

Răspuns: Iod.

8. Cum se numește elementul care are următoarele proprietăți?
(a) Se clasifică printre primele în raport cu abundența relativă din scoarța terestră.
(b) Este un metal destul de comun.
(c) Formează un oxid cu formula M_2O_3 în care M înlocuiește simbolul elementului.

Răspuns: Aluminiu

9. Distanțele cele mai mici la care se pot apropia atomii din familia oxigenului, fără a forma legături, sînt: O, 1,40 Å; S, 1,85 Å; Te, 2,2 Å. Aproximați valoarea pentru Se.

Răspuns

Aproximativ la jumătate între valorile pentru S și Te: 2,0 Å.

10. Fiind date următoarele valori de densitate, folosiți Tabelul Periodic pentru a evalua densitatea niobiului (Nb, numărul 41) și tantalului (Ta, numărul 73):

V	5,96 g/cm³	Co	8,9 g/cm³
Nb	?	Rh	12,5
Ta	?	Ir	22,4

Răspuns

Vanadiul, Nb și Ta se găsesc în a patra grupă la stînga față de Co, Rh și Ir. Deoarece în cadrul aceleiași perioade din Tabelul Periodic se pot face anumite corelări, trebuie să existe și unele relații între densitățile acestor elemente. Densitatea vanadiului (V) este aproximativ egală cu 2/3 din cea a Co. Folosind acest raport rezultă

densitatea Nb = 2/3(12,5) = 8,6 g/cm³
densitatea Ta = 2/3(22,4) = 15,0 g/cm³

Scanned with OKEN Scanner

Unii elevi ar putea, de asemenea, să spună că densitatea cobaltului (Co) este cu 3 g/cm³ mai mare decît a vanadiului (V) și deci

densitatea Nb = 12,5 — 3 = 9,5 g/cm³
densitatea Ta = 22,4 — 3 = 19,4 g/cm³

Ambele serii de valori reprezintă aproximări raționale.

11. Folosiți tabelele 7-6—7-9 din Manual pentru a găsi dovezi că forțele de atracție sînt similare în fluorul gazos și în argonul gazos.

Răspuns

Temperaturile de fierbere ale F_2 și Ar sînt aproximativ aceleași.

12. Scrieți formulele cîte unui compus rațional din fiecare pereche de elemente date. Numerele de ordine din paranteze vă vor ajuta să le localizați în Tabelul Periodic:

aluminiu (13) — telur (52)
staniu (50) — clor (17)
germaniu (32) — oxigen (8)
seleniu (34) — iod (53)
stibiu (51) — hidrogen (1)

Răspuns

Al_2Te_3, $SnCl_4$, GeO_2, SeI_2, SbH_3

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 8

STRUCTURA ATOMULUI

SCOP ȘI METODICĂ

În acest capitol se recapitulează o mare parte din diversele dovezi care ne întăresc încrederea în utilitatea și aplicabilitatea teoriei atomice. Important acum este asamblarea tuturor acestor dovezi parțiale pentru a deduce noțiunile generale ale structurii atomice. Diversele dovezi ies însă din sfera de experiențe accesibile elevilor. De aceea, trebuie descrise experiențele, trebuie menționate rezultatele, iar semnificația lor trebuie dată fără a mai fi dedusă. Cu toate acestea, capitolul rămîne consecvent metodei experimentale a cursului, deoarece i se reamintește elevului că experiențele oferă baza oricărei particularități a teoriei atomice și fiecărui detaliu al structurii atomice.

Totalitatea acestor dovezi, cît și analogia cu „mașina de gunoi "(vezi p. 203), oferă un excelent exemplu pentru modul în care o concepție sau o teorie științifică capătă o valabilitate generală. Concordanța cu o varietat. de diverse tipuri de dovezi experimentale creează încrederea în teorie. Esti rareori posibil ca un singur mod de comportare să fie ales ca *dovada decisivă*

REZUMAT

În introducere se prezintă tubul de descărcări în gaze, ceea ce conduce la un studiu al luminii (8-1).

Se discută mai întîi natura ondulatorie, frecvența, lungimea de undă șe energia caracteristice. Sînt examinate apoi spectrografele simple și spectrele.

Electronul este identificat prin comportarea sa în tuburile de descăre cări (8-2). Sarcina și masa au fost determinate de Thomson și Millikan.

Protonul a fost găsit prin studiul în continuare al comportării substanțelor în tuburile de descărcări (8-3).

Un model detaliat al atomului a fost propus de Thomson (8-4). Deși, ulterior infirmat, el reprezintă totuși un pas important.

Razele X și radioactivitatea au oferit o posibilitate (particulele α) de a verifica structura internă a atomului (8-5).

Rutherford a folosit rezultatele dispersiei particulelor α pentru a deduce structura nucleară a atomului (8-6).

Numărul atomic a rezultat tot din experiențele de dispersie a particulelor α (8-6).

Neutronul completează lista principalelor particule subatomice. Izotopii apar cînd nucleele cu același număr de protoni conțin un număr diferit de neutroni (8-7).

Capitolul se încheie cu o recapitulare (8-8).

Scanned with OKEN Scanner

NOȚIUNI NOI

1. Lumina se extinde dincolo de domeniul spectral vizibil: radiațiile gamma, razele X, domeniul ultraviolet, infraroșu și de microunde, fac parte toate din spectrul luminii.
2. Lumina este caracterizată prin lungimea de undă și frecvență.
3. Electronii, protonii și neutronii sînt particule subatomice deduse din comportarea materiei sub influența diverselor forțe.
4. Structura nucleară a atomului.
5. Izotopii, razele X și radioactivitatea sînt menționate pe scurt.

PROGRAM ȘI MATERIALE AJUTĂTOARE

Paragraful din text	Tema și alte lucrări	Exerciții	Probleme		
			Ușoare	Medii	Grele
	Exp. 21. Construirea unui model logic				
8—1	Lumina. Spectre Demonstrația 24. Spectrele de absorbție Demonstrația 25. Spectrele de linii	1	2	1	
8—2	Electronul			4	3
8—3	Protonul		5	6, 12	
8—4	Atomul lui Thomson				
8—5	Razele X și radioactivitatea				
8—6	Atomul lui Rutherford		7, 9	8, 13—15*	10, 11
8—7	Neutronul. Izotopii		17, 18	16, 19—21	
8—8	Recapitulare				
	Exp. 22. Analiza calitativă: Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}, poate fi inclusă oriunde				

* Problemele 13—15 trebuie rezolvate împreună

TRATARE

Acest capitol își propune să creeze baza teoretică a reprezentării pe care majoritatea elevilor o au despre atomi. Această reprezentare sugerată de lecțiile anterioare și alimentată de diverse surse de informații, este de obicei destul de vagă și aproape întotdeauna infiltrată printr-o tratare dogmatică. Elevul crede că există atomi, dar nu are o bază experimentală pentru acest postulat. La începutul capitolului arătați mecanismul logic prin care se fundamentează convingerea în existența unui obiect nevăzut. Toți elevii se miră cum putem ști ceva despre atomi fără să fim capabili de a-i vedea. Puteți ataca această problemă făcînd analogia cu „mașina de gunoi" dată mai jos și cu ajutorul experienței 21.

Analogia cu „mașina de gunoi" oferă o serie concordantă de observații simple care descriu schema generală. Se culeg observațiile privind obiectul invizibil, iar diversele teorii sînt comparate pe baza concordanței cu observațiile. Exp. 21 îl face pe elev să încerce această schemă prin observații asupra

Scanned with OKEN Scanner

unui sistem fizic pe care nu-l poate vedea. Experiența cu „cutia neagră" îl forțează pe elev să facă o reprezentare a unui obiect pe baza observațiilor indirecte. Acest lucru este absolut identic cu încercările noastre de a face o reprezentare a atomului.

Analogia cu mașina de gunoi

Următoarea povestioară ilustrează, *în termeni neștiințifici*, procesul deductiv care este baza cunoașterii căpătate prin metoda științifică. Este o noțiune foarte importantă cu care fiecare elev trebuie să rămînă din lecție.

Un nou locatar află de la vecinii săi că mașina de gunoi vine în fiecare joi dimineața devreme. Mai tîrziu, răspunzînd unei întrebări puse de soția sa asupra aceleiași probleme, locatarul spune: „Mi s-a spus că ar exista o mașină de gunoi care vine joia dimineața devreme. Vom vedea dacă este adevărat." Locatarul, un om de știință, acceptă afirmația vecinului (care a avut posibilitatea de a face observații asupra acestui subiect). Totuși, el o acceptă cu rezerve, pînă cînd va obține singur dovada, pentru a trage concluzii.

După cîteva săptămîni, noul locatar a făcut o serie de observații care confirmă existența unei mașini de gunoi care vine joia. Cea mai importantă observație, gunoiul dispare în fiecare joi dimineața. În al doilea rînd, primește lunar o notă de plată pentru servicii de salubritate și apoi mai sînt multe alte observații suplimentare care sînt concordante — deseori este trezit joia la 5 dimineața de lovituri zgomotoase și uruitul unui camion. Uneori, zgomotul este însoțit și de fluierături vesele, alteori de lătratul unui cîine.

Locatarul are acum destule motive să creadă în existența mașinii de gunoi. Totuși, el nu a văzut-o încă. Fiind un om curios și un om de știință, într-o miercuri seara și-a pus ceasul deșteptător să sune la 5 dimineața. Joi dimineața, uitîndu-se pe fereastră, prima sa observație a fost că este neașteptat de întuneric afară și lucrurile sînt greu de distins. Totuși, el discerne o formă cețoasă care trece, o formă care seamănă cu un om purtînd un obiect voluminos.

Să vezi și să crezi! Dar care din aceste observații înseamnă cu adevărat „vederea" mașinii de gunoi? Pe care observație ne bazăm „părerea" că există într-adevăr o mașină de gunoi? Răspunsul este: *toate* observațiile și dovezile la un loc constituie „vederea" mașinii de gunoi. Și *toate* observațiile și dovezile luate împreună constituie baza pentru acceptarea „teoriei mașinii de gunoi pentru a explica dispariția gunoiului". Vederea directă a unei forme cețoase la 5 dimineața nu înseamnă „vederea unei mașini de gunoi", dacă în același timp nu ar dispărea și gunoiul. (Forma ar fi putut să fie poștașul sau lăptarul). Și nici dispariția gunoiului nu înseamnă „vederea" mașinii de gunoi. (Poate că un cîine vine în fiecare joi să mănînce gunoiul. Reamintiți-vă că s-a auzit și un lătrat de cîine!). Locatarul s-a convins că există o mașină de gunoi deoarece presupunerea este confirmată de atîtea observații și nu este în dezacord cu niciuna. Există și alte explicații posibile, care, de asemenea, concordă cu observațiile făcute, dar nu tot atît de bine (locatarul nu a văzut niciodată un cîine care să fluiere voios). Teoria mașinii de gunoi corespunde testului unei teorii bune în sensul că explică o serie mare de observații experimentale. Și acest lucru era adevărat chiar înainte ca locatarul să dea ochii cu forma cețoasă la 5 dimineața.

Scanned with OKEN Scanner

Poate vreţi să puneţi unele întrebări care să evidenţieze lucruri pe care locatarul *nu* le ştie despre maşina de gunoi:

Gunoierul este un bărbat sau o femeie?

Ce vîrstă are?

Ce fumează—pipă, ţigări de foi sau ţigarete?

Pe ce drum merge?

Vine acelaşi om în fiecare joi?

Aceste întrebări vor stabili că multe detalii nu sînt explicate de model. Ele îl vor ajuta pe elev să accepte situaţia că modelul nostru de orbitali (Capitolul 9) nu arată drumul electronului sau viteza sa exactă în orice moment.

Vezi p. 211 pentru unele observaţii asupra dificultăţii de a „demonstra" o ipoteză.

Urmează

Exp. 21. CONSTRUIREA UNUI MODEL LOGIC

8—1. Lumina

Urmează

Demonstraţia 24 SPECTRELE ŞI ABSORBŢIA

Lumina este corelată cu energia şi asemănată apoi cu o undă de apă. Se poate lărgi sensul considerînd cîmpul electric în vecinătatea unui electron care se mişcă în sus şi în jos, cu o mişcare periodică regulată. Cîmpul electric oscilant rezultant radiază cu viteza luminii. Un alt electron, la o anumită distanţă de primul, răspunde cîmpului electric oscilant, căpătînd aceeaşi mişcare periodică ca primul electron. Cei doi electroni oferă un model util pentru demonstrarea emisiei luminii (primul electron) şi a absorbţiei luminii (cel de al doilea electron).

Extinzînd analogia cu unda de apă, este logic să asociem diversele culori cu diverse frecvenţe. În continuare, este uşor de înţeles că ochiul omenesc nu este sensibil la toate frecvenţele. Pentru a putea explica spectrul atomului de hidrogen din Capitolul 9 trebuie ca elevul să înţeleagă că diferitele frecvenţe înseamnă energii diferite.

Detaliile unui spectrograf nu sînt importante. Totuşi, este instructiv să se arate spectrul hidrogenului sau al unui alt compus.

Urmează

Demonstraţia 25 SPECTRE DE LINII

Scanned with OKEN Scanner

8–2. Descoperirea electronului

8–3. Descoperirea protonului

Prezentarea experienţelor de descărcări în gaze se face simplu. Trebuie să accentuaţi că lumina nu poate fi deviată de cîmpuri electrice sau magnetice (cu intensităţile disponibile în anii 1900—1920).

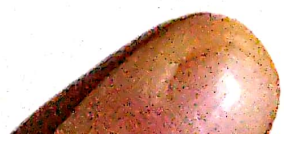
Experienţele de descărcări în gaze, cît şi cele descrise în următoarele patru paragrafe, furnizează anumite elemente pentru „vizualizarea" particulelor atomice. Ajutaţi pe elev să înţeleagă cum se folosesc dovezile pentru a deduce structura atomică în acelaşi mod în care locatarul a dedus prezenţa maşinii de gunoi.

În primul rînd, spotul strălucitor este vizibil direct. În al doilea rînd, este uşor de imaginat un curent invizibil de particule care, mişcîndu-se prin orificiul din electrod, să se ciocnească de ecranul fluorescent, iluminîndu-l. În al treilea rînd, experienţa ne oferă informaţii detaliate despre aceste particule, informaţii greu de obţinut pe orice altă cale. Sarcina electrică a unei particule devine clar evidentă din experienţele de deviere. Măsurători precise ale acestei devieri duc şi la măsurarea raportului dintre sarcina electronului şi masa electronului.

Există, într-adevăr, o diferenţă netă între aceste experienţe şi „vizualizarea directă" a formei cefoase a gunoierului. Nu vedem direct electronul; dimpotrivă, vedem doar iluminarea unui ecran fluorescent. Lumina nu este considerată ca fiind electronul: iluminarea este provocată de distrugerea moleculară a ecranului — distrugere rezultînd din ciocnirea cu electroni. O comparaţie mai adecvată cu analogia făcută ar fi vederea unor urme de paşi în curte. Presupunem că urmele de paşi sînt lăsate de gunoier. Apoi, din anumite caracteristici ale urmelor de paşi — mărimea, adîncimea, distanţa — ne putem forma o imagine detaliată a înălţimii, greutăţii, lungimii pasului său. Veţi face observaţia că aceasta este tipic pentru majoritatea experienţelor care pot fi numite „vizualizarea" atomilor şi a particulelor lor componente. Noi vedem „urmele lor de paşi" — iluminarea ecranului, urmele pe placa fotografică, descărcările dintr-un contor Geiger etc. Aceste „urme de paşi" confirmă întru totul teoria atomică şi furnizează informaţii detaliate asupra naturii atomilor.

Raportul dintre sarcina electronului şi masa electronului, e/m

Prezentarea generală a metodei lui Thomson de determinare a raportului e/m se face în modul următor. Un fascicul de electroni se deplasează spre electrodul pozitiv şi ajunge la celălalt capăt al tubului, producînd un spot fluorescent. Cînd se introduce cîmpul magnetic (trecînd curent prin bobină), spotul fluorescent se deplasează. Folosind un electromagnet în locul magnetului simplu în formă de potcoavă, arătat în figura 8-6 din Manual, cîmpul poate fi controlat. Spotul se deplasează deoarece o particulă cu sarcină care se mişcă într-un cîmp magnetic uniform parcurge un drum care reprezintă o porţiune dintr-un cerc. Din devierea spotului şi lungimea aparatului se poate determina raza acestui drum circular. Această rază o putem nota cu r.



Scanned with OKEN Scanner

Raza este legată de masa, m, sarcina, e, viteza, v, a electronului și de intensitatea cîmpului magnetic, B, astfel:

$$r = \frac{m}{e} \times \frac{v}{B} \quad (1)$$

După cum se deduce din ecuație, cu cît masa sau viteza particulelor sînt mai mari, cu atît drumul lor este mai puțin curbat (o valoare mică a lui r descrie un drum foarte curbat). Pe de altă parte, drumul particulei devine mai curbat cînd cîmpul magnetic este mai intens.

Putem rearanja ecuația (1) sub forma:

$$\frac{e}{m} = \frac{1}{r} \times \frac{v}{B} \quad (2)$$

Ecuația (2) ne arată cum să calculăm raportul sarcină/masă, dacă se măsoară r și se cunosc v și B.

Totuși, viteza v a electronului rămîne necunoscută. Trebuie să calculăm această valoare din lucrul asupra electronului prin accelerarea mișcării sale de la electrodul negativ la electrodul pozitiv. Lucrul asupra electronului este produsul dintre sarcina electronului și diferența de potențial, V, dintre electrozi:

$$\text{Lucrul} = e \times V \quad (3)$$

Acest lucru este folosit pentru a accelera electronul, conferindu-i energie cinetică. Totodată, știm că energia cinetică a electronului poate fi exprimată în funcție de masa și viteza sa:

$$\text{Energia cinetică a unui electron în mișcare} = 1/2\ mv^2 \quad (4)$$

Trebuie să egalăm ecuațiile (3) și (4); lucrul este egal cu energia cinetică pe care o capătă electronul:

$$eV = 1/2\ mv^2 \quad (5)$$

Tensiunea, V, se citește la voltmetru.

Ambele expresii (2) și (5) corelează raportul e/m cu viteza electronului și valorile măsurate, r, B, și V. Putem calcula pe e/m dacă se elimină v din cele două ecuații. Acesta este un calcul algebric care poate fi făcut în mai multe moduri. O cale ar fi următoarea:

Deoarece ecuația (5) conține pe v^2, ridicăm la pătrat ecuația (2):

$$\frac{e^2}{m^2} = \frac{v^2}{r^2B^2} \quad (6)$$

Înmulțind ambii termeni ai ecuației (6) cu m/e:

$$\frac{e}{m} = \frac{mv^2}{e} \times \frac{1}{r^2B^2} \quad (7)$$

Rearanjăm acum ecuația (5) sub forma:

$$\frac{mv^2}{e} = 2V \quad (8)$$

Scanned with OKEN Scanner

Şi în fine, putem substitui ecuaţia (8) în ecuaţia (7):

$$\frac{e}{m} = \frac{mv^2}{e} \times \frac{1}{r^2B^2} = 2V \times \frac{1}{r^2B^2}$$

sau

$$\frac{e}{m} = \frac{2V}{r^2B^2} \tag{9}$$

Măsurăm pe V (din citirile voltmetrului), pe r (prin devierea spotului), pe B (din curentul care trece prin bobina magnetului) şi le înlocuim în ecuaţia (9) şi calculăm:

$$\frac{e}{m} = 1{,}759 \times 10^8 \text{ coulomb/gram}$$

8—4. Modelul Thomson al atomului

Acest paragraf este bineînţeles foarte scurt deoarece a fost un model nereuşit. Puteţi face comparaţia cu regularitatea copilărească „obiectele cilindrice ard". În cazul de faţă totuşi, modelul lui Thomson a fost cel mai bun timp de 8 ani (1903—1911).

8—5. Descoperirea razelor X şi a radioactivităţii

Acest paragraf reprezintă un mic ocol pentru a afla seria de lucrări care a dus în cele din urmă la experienţele lui Rutherford. Această serie cuprinde de la descoperirea lui Röntgen a razelor X la radiaţiile naturale ale unor elemente. În special cele care dau emisii de particule α ne aduc la momentul în care Rutherford a putut face experienţele sale de dispersie α.

Aceste probleme sînt deliberat tratate într-un mod extrem de concis. Există o explicaţie. Aspectele interesante ale radiochimiei vor fi explorate în Capitolul 21. Nu le trataţi acum.

8—6. Modelul Rutherford al atomului

Acest paragraf poate fi introdus printr-o analogie neştiinţifică. Prezentaţi-o înainte ca elevul să citească paragraful. Presupuneţi că sînteţi introdus într-o cameră complet obscură, vi se dau cîteva mingi de tenis fosforescente şi vi se cere să le aruncaţi drept în faţă. După aceea vi se va cere să explicaţi anumite observaţii. Să spunem că primele unsprezece mingi zboară în aer prin întuneric şi dispar din vedere. Apoi următoarea minge îşi schimbă direcţia după circa 3/4 m. Ea se abate spre dreapta. După încă patru aruncări care nu îşi modifică traiectoria, cea de a 17-a aruncare prezintă un unghi ascuţit faţă de direcţia de aruncare. Aruncări repetate continuă să manifeste aceeaşi comportare: majoritatea mingilor merg drept, dar cîteva sînt deviate, unele chiar foarte puternic. Cum explicaţi aceste rezultate?

Scanned with OKEN Scanner

Elevul va vedea legătura cu experiența 21 (Modele logice) și după ce va citi despre dispersia particulelor α, va înțelege legătura cu experiența lui Rutherford. Exemplul de mai sus ajută să-și lămurească interpretarea structurii nucleare a atomului.

Semnificația experienței lui Rutherford scapă unora dintre elevi. Modelul Thomson al atomului oferă o bază rațională intuitivă pentru presupunerea că particulele care bombardează vor fi reflectate deoarece în mod evident nu există „goluri" între atomi. Modelul *nu* oferă însă o bază rațională pentru a explica de ce majoritatea particulelor care bombardează pătrund aproape nedeviate și doar cîteva sînt reflectate înapoi spre sursă. Așadar, particulele care pătrund sînt la fel de importante în această experiență ca și particulele reflectate.

Deoarece elevul a mai venit în contact cu teoria atomică, va fi necesar să se insiste asupra faptului că el a înțeles că rezultatele și concluziile acestor paragrafe, care par să fie *deduse* din teoria atomică, formează în realitate baza acestei teorii — adică teoria atomică rezultă din experiențe.

Determinarea numărului atomic este menționată tot ca un rezultat al dispersiei particulelor α. Prin aceste scurte observații se începe corelarea structurii atomice cu Tabelul Periodic. Capitolul 9 va dezvolta pe larg această problemă.

8–7. Neutronul și izotopii

Neutronul se tratează ca a treia particulă subatomică principală, pentru a putea înțelege masa atomilor. După aceea urmează firește izotopii. Această problemă va fi însă din nou tratată mai pe larg în Capitolul 21. Deocamdată, elevul trebuie să înțeleagă că nucleele variază ca masă, dar reacțiile chimice sînt determinate de numărul de electroni. În capitolul următor el va afla care este importanța aranjamentului electronic.

MATERIAL SUPLIMENTAR

Cărți

J.J. Lagowski, THE STRUCTURE OF ATOMS (Structura atomilor), Houghton-Mifflin Co., Boston, 1964, tratează experiențele de descărcări în gaze, nucleul atomic și alte probleme legate de structura atomică.

E. Ruechardt, LIGHT (Lumina), Univ. of Michigan Press, Ann Arbor, 1958.

DISCUTAREA PRINCIPIILOR DE BAZĂ

Particulele subatomice

Detaliile asupra modului în care au fost caracterizate particulele le păstrați doar pentru dumneavoastră. Nu este nevoie să dați detalii suplimentare față de cele din Manual. Am considerat două particule cu sarcină, electronul și protonul. Ele au mase mai mici decît cel mai ușor atom, atomul de hidrogen. Experiențele de deviere a fasciculelor de electroni arată că masa electronilor lenți (sarcină —1) este egală cu 1/1840 din masa atomului de

Scanned with OKEN Scanner

hidrogen. Masa protonului (sarcină +1) este aproximativ egală cu masa atomului de hidrogen. Diferența dintre masa atomului de hidrogen și masa protonului reprezintă masa unui electron. Astfel, masa atomului de hidrogen este egală cu suma maselor unui proton și a unui electron.

Nu s-a descoperit o particulă cu sarcină negativă mai ușoară decît electronul. În 1932, C.A. Anderson, un fizician american, a descoperit o particulă cu viață scurtă, încărcată pozitiv, avînd aceeași masă ca electronul. Această particulă, numită de obicei pozitron, iar uneori și electron pozitiv, există ca particulă independentă doar o perioadă foarte scurtă de timp. Deoarece chimia se ocupă doar de particulele stabile, nu este nevoie să studiem pozitronul acum. O serie de alte particule, numite mezoni, se formează în reacțiile de bombardare implicînd energii foarte mari. Mezonii au mase cuprinse între cele ale electronului și ale protonului; unii nu au sarcină, iar alții au sarcină —1 sau +1. Viața medie a unui mezon este doar 10^{-6} secunde. Mezonii, ca și pozitronii, nu joacă un rol semnificativ în chimie.

O altă particulă descoperită în 1932 de James Chadwick, un fizician englez, este însă importantă. Aceasta este *neutronul*, o particulă neutră avînd aproximativ aceeași masă ca protonul. Neutronul este greu de detectat și controlat (deoarece nu are sarcină). Masa sa este pusă în evidență prin efectul pe care îl produce cînd se ciocnește cu atomii.

Fascicule de materie

O parte din dovezile despre atomi și molecule provine din comportarea fasciculelor de materie. Ele se comportă ca și cum ar fi constituite din particule individuale avînd mase și viteze definite.

Ca și fasciculele de lumină, fasciculele de materie se propagă în linie dreaptă, dacă nu sînt deviate. Nici fasciculele de lumină și nici fasciculele de materie neutre nu își schimbă viteza sau direcția cînd sînt supuse unor cîmpuri magnetice sau electrice, dar fasciculele de materie cu sarcină suferă diverse influențe. Fasciculele cu sarcină se comportă ca și cum ar fi constituite din particule cu sarcină. Sub acțiunea cîmpurilor electrice și magnetice se comportă la fel ca și corpurile vizibile cu sarcină. S-a constatat că masa particulelor este egală cu aceea a atomilor și moleculelor stabilite de chimiști.

Fasciculele cu sarcină, atît cele pozitive, cît și cele negative, se pot produce în tuburi vidate. Toate fasciculele negative, independent de natura electrozilor, parcurg drumuri cu o curbură foarte accentuată, corespunzînd aceleiași valori a lui e/m:

$$e/m = 1{,}76 \times 10^{8} \text{ coulombi/g}$$

Aceste particule se numesc electroni. Sarcina electronului a fost evaluată separat ca fiind $1{,}60 \times 10^{-19}$ coulombi. Așadar, masa electronului (la viteze nerelativiste) este 9×10^{-28} g.

Toate fasciculele încărcate pozitiv prezintă devieri mult mai mici. Fasciculele cel mai ușor deviate (de atomi de hidrogen cu sarcină) au un raport e/m care este 1/1840 față de cel al electronului. Dacă particulele din fasciculele de hidrogen poartă o sarcină egală ca mărime (dar de semn opus) cu sarcina electronului, atunci masele lor sînt de 1840 ori masa electronului. Fasciculele de ioni H^+ sînt fascicule de protoni. Toate celelalte fascicule pozitive prezintă devieri și mai mici; masele lor trebuie să fie corespunzător mai mari decît

Scanned with OKEN Scanner

masa protonului, deoarece nu s-au descoperit sarcini mai mici decît sarcina protonului sau a electronului.

Fasciculele pozitive obținute din diverse gaze au fost studiate de J.J. Thomson care a găsit că *masele sînt cele prezise de teoria atomică pentru atomi și molecule* și că *masele sînt aproximativ numere întregi pe scara maselor atomice bazată pe valoarea 16 pentru atomul de oxigen.* Experiențe ulterioare au arătat că elementele ale căror mase atomice se abat mult de la numere întregi dau două sau mai multe valori e/m, în care fiecare masă are o valoare apropiată de un număr întreg. Asemenea elemente sînt amestecuri de izotopi. Atomii fiecărui izotop au același număr de masă.

Spectrograful de masă este un instrument destinat în special să dea valori foarte precise ale lui e/m și, deci, ale maselor atomice. El poate separa atomii a două elemente avînd același număr de masă, dar cu mase exacte ușor diferite. Izotopul hidrogenului, ^3H, are masa 3,017029, pe cînd izotopul heliului, ^3He, are masa 3,017016.

Toate celelalte fascicule încărcate negativ, în afară de fasciculele de electroni, suferă devieri foarte mici, asemănătoare cu acelea ale fasciculelor încărcate pozitiv. Aceste fascicule pot fi explicate și tratate ca atomi și molecule cu sarcină negativă, după cum fasciculele încărcate pozitiv sînt tratate ca atomi și molecule cu sarcină pozitivă.

Structura nucleară a atomului

Teoria nucleară a atomului a fost propusă de E. Rutherford în 1911 pe baza experiențelor de dispersie descrise. Explicația dată de Rutherford experiențelor sale de dispersie a fost că masa atomului și toată sarcina pozitivă a unui atom sînt concentrate într-un nucleu foarte mic și că electronii ocupă spațiul atomic din jurul nucleului.

Această teorie reprezintă baza structurii atomice moderne. Ea a lăsat deschise mai multe întrebări:

1. Care este structura internă a nucleului?
2. Cum sînt aranjați electronii în jurul nucleului?
3. Cum diferă, ca structură, atomii diferitelor elemente?

La prima întrebare încă nu s-a răspuns și reprezintă tema unor cercetări intense ale savanților atomiști. În momentul de față folosim anumite reguli din care rezultă sarcinile și masele observate ale nucleelor. Sîntem mult mai puțin siguri de structura nucleului decît de alte detalii ale structurii atomice.

Cea de a doua întrebare va fi tratată în tot restul cursului (în special în Capitolul 9). Ea este strîns legată de chimie. Vom discuta în continuare cea de a treia întrebare.

Izotopii

Diferitele forme ale unui element au fost identificate prima dată în produsele de dezintegrare radioactivă a elementelor. În 1913, chimistul englez F. Soddy a dat diferitelor forme numele de izotopi (izotopii ocupă din punct de vedere chimic același loc în Tabelul Periodic).

Separarea izotopilor a fost realizată prima dată cînd J.J. Thomson a găsit că neonul gazos conține două tipuri de atomi, avînd masele 20 și 22.

Scanned with OKEN Scanner

El nu a găsit atomi cu masa 20,2, masa medie a atomilor. Toate celelalte elemente ale căror mase molare se abat mult de la numere întregi sînt formate dintr-un amestec de două sau mai multe tipuri de atomi. Toți atomii izotopici au aceeași sarcină nucleară; ei diferă ca număr de masă. Elementul neon este constituit în principal din doi izotopi, neon-20 (^{20}Ne) și neon-22 (^{22}Ne). Numerele de masă se folosesc pentru a identifica diferitele specii de atomi dintr-un element.

Rezultă, așadar, că un element este caracterizat prin numărul atomic și nu prin masa sa. Numărul atomic caracterizează exact un anumit element; masa molară nu.

Unele elemente — de exemplu, fluor, sodiu, aluminiu, fosfor, toate aceste elemente avînd numere atomice impare — conțin, în stare naturală, doar o singură specie nucleară. Majoritatea elementelor conțin doi sau mai mulți izotopi naturali; staniul are zece. Pentru primele 92 elemente se cunosc circa 300 specii nucleare naturale, iar peste 1000 specii au fost sintetizate în reacțiile de bombardare nucleară. Specii izotopice s-au sintetizat și identificat la toate elementele.

Electronii în atomi

Deoarece toți atomii unui element au aceeași sarcină nucleară, ei trebuie să conțină același număr de electroni în atomul neutru. Acești electroni înconjoară nucleul într-un mod în care în unele privințe, dar nu în toate, se aseamănă cu un nor de electroni. Norul de electroni al unui atom este în primă instanță răspunzător de comportarea chimică a atomului. Capitolele 9 și 10 tratează aceste lucruri în amănunt.

Diferiții izotopi ai unui element au, de fapt, proprietăți chimice identice, deoarece nucleele lor au aceeași sarcină, iar norul lor electronic are o formă identică. Izotopii diferă doar prin acele proprietăți legate de masa atomului.

Electronii unui atom sînt plasați într-o serie de orbitali, astfel încît orbitalii interiori să fie completați. Electronii care se găsesc în afara orbitalilor completați sînt cei care interacționează cel mai puternic atunci cînd doi atomi sînt puși în contact. Acești electroni exteriori sînt numiți *electroni de valență*. Ei vor fi discutați și corelați cu comportarea chimică în capitolele următoare.

Natura dovezilor

Oamenii de știință cunosc toate dovezile despre atomi, atît cele discutate în acest capitol, cît și altele în plus. Totuși ei nu pretind că *au dovedit* existența atomilor. Explicația atitudinii lor este dată de natura dovezilor. Dovedirea unei ipoteze necesită mai mult decît concordanța cu toate datele cunoscute; acest lucru impune totodată ca ipoteza să fie și să rămînă unicul mod prin care să se poată explica faptele. Această garanție nu poate fi dată. Întotdeauna este posibil ca noi experiențe să aducă dovezi care să ne oblige să modificăm sau să abandonăm teoriile actuale. Deoarece această posibilitate nu poate fi niciodată complet eliminată, oamenii de știință evită să facă afirmații dogmatice, revendicînd dovada definitivă. Cînd un om de știință spune că el crede în atomi, el înțelege prin aceasta că este *util* să credem în atomi. El rămîne totuși într-o stare de expectativă; este gata să nu mai creadă în atomi dacă vor apărea noi dovezi care să determine ca acest lucru să nu mai fie util.

Scanned with OKEN Scanner

RĂSPUNSURI LA EXERCIȚII ȘI PROBLEME

Exercițiul 8-1

Trasați pe o bucată de hîrtie o dreaptă de 8 cm lungime și împărțiți-o în diviziuni de cîte 2 cm. Notați aceste diviziuni de la $4{,}0 \times 10^{14}$ la $8{,}0 \times 10^{14}$ unde/s. Folosiți formula lui Balmer pentru a calcula pe ν pentru $n = 4, 5, 6, 7$ și 8. Pe scara de frecvențe pe care ați construit-o trasați o linie verticală care să corespundă fiecăreia din aceste frecvențe calculate. Includeți și valoarea pentru $n = 3$ calculată în exemplul dat mai sus.

Răspuns

$$n = 4\nu = 3{,}29 \times 10^{15}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2}\right) = 3{,}29 \times 10^{15}\left(\frac{3}{16}\right) = 6{,}16 \times 10^{14} \text{ unde/s}$$

$$n = 5\nu = 3{,}29 \times 10^{15}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{5^2}\right) = 3{,}29 \times 10^{15}\left(\frac{21}{100}\right) = 6{,}90 \times 10^{14} \text{ unde/s}$$

$$n = 6\nu = 3{,}29 \times 10^{15}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{6^2}\right) = 3{,}29 \times 10^{15}\left(\frac{8}{36}\right) = 7{,}31 \times 10^{14} \text{ unde/s}$$

$$n = 7\nu = 3{,}29 \times 10^{15}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{7^2}\right) = 3{,}29 \times 10^{15}\left(\frac{45}{196}\right) = 7{,}54 \times 10^{14} \text{ unde/s}$$

$$n = 8\nu = 3{,}29 \times 10^{15}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{8^2}\right) = 3{,}29 \times 10^{15}\left(\frac{15}{64}\right) = 7{,}72 \times 10^{14} \text{ unde/s}$$

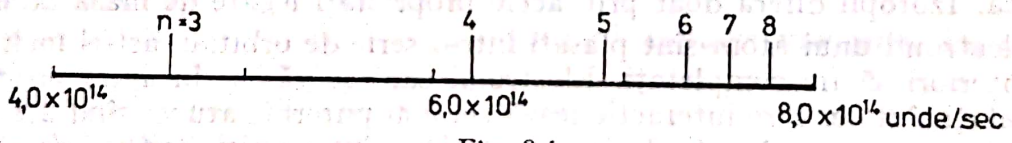


Fig. 8.1

Problema 1

Folosiți datele despre undele de apă de la p. 124 pentru a calcula cît de repede de deplasează unda, în km/oră.

Răspuns

$$\nu\left(\frac{\text{undă}}{\text{s}}\right)\lambda\left(\frac{\text{cm}}{\text{undă}}\right) = \text{viteza}\ \left(\frac{\text{cm}}{\text{s}}\right)$$

$$\left(5 \times 10^{-2}\ \frac{\text{undă}}{\text{s}}\right)\left(\frac{1{,}5 \times 10^{3}\ \text{cm}}{\text{undă}}\right)\left(3600\ \frac{\text{s}}{\text{oră}}\right)\left(\frac{\text{km}}{10^{6}\ \text{cm}}\right) = 0{,}27\ \text{km/oră}$$

Problema 2

Undele electromagnetice ultrascurte folosite în emisiunile cu modulație de frecvență la radio sau televiziune au frecvențe de aproximativ 100 mega-

Scanned with OKEN Scanner

hertzi. În emisiunile radio obișnuite, modulația de amplitudine standard are o frecvență de aproximativ 1 megahertz.

Folosiți relația $\lambda = c/\nu$, în care c = viteza luminii = $3{,}0 \times 10^{10}$ cm/s, pentru a calcula lungimile de undă folosite în emisiunile cu modulații de amplitudine și cu modulații de frecvență. Comparați aceste valori cu lungimile de undă ale luminii roșii și albastre din tabelul 8-1.

Răspuns

$$\text{pentru MA } \lambda = \frac{3{,}0 \times 10^{10} \text{ cm/s}}{1000 \times 10^{3} \text{ cicli/s}} = 3{,}0 \times 10^{4} \text{ cm/ciclu}$$

$$\text{pentru MF } \lambda = \frac{3{,}0 \times 10^{10} \text{ cm/s}}{100 \times 10^{6} \text{ cicli/s}} = 3{,}0 \times 10^{2} \text{ cm/ciclu}$$

Lumina vizibilă are lungimi de undă de la $4{,}0 \times 10^{-5}$ cm/ciclu (albastru) pînă la $7{,}0 \times 10^{-5}$ cm/ciclu (roșu).

Problema 3

Presiunea într-un tub de descărcări în gaze este de aproximativ 10^{-2} atmosfere cînd începe descărcarea luminoasă. Cu cît scade presiunea, spațiul întunecat al catodului crește ca lungime. La o presiune de circa 10^{-6} atmosfere descărcarea luminoasă dispare. Cîtă molecule se vor găsi în 1 cm³ de gaz cînd apare luminiscența? Cîte molecule se vor găsi în 1 cm³ de gaz cînd dispare luminiscența?

Răspuns

În condiții normale de temperatură și presiune

$$1 \text{ cm}^3 = \frac{1}{22\,400} \text{ moli sau } 4{,}5 \times 10^{-5} \text{ moli}$$

1 cm³ va conține $(4{,}5 \times 10^{-5})(6{,}0 \times 10^{23}) = 2{,}7 \times 10^{19}$ molecule în condiții normale de presiune și temperatură. Cînd apare luminiscența, la 0,01 atmosfere vor exista $2{,}7 \times 10^{17}$ molecule/cm³. Cînd dispare luminiscența, la 10^{-6} atmosfere, vor exista $2{,}7 \times 10^{13}$ molecule/cm³.

Problema 4

Cîți electroni sînt necesari pentru a forma o masă de un gram? Care va fi masa unui mol de electroni?

Răspuns

$$1 \text{ electron} = 9{,}11 \times 10^{-28} \text{ g}$$

$$\frac{1}{9{,}11 \times 10^{-28}} = 1{,}10 \times 10^{27} \text{ electroni/g}$$

Un mol de electroni cîntărește

$(9{,}11 \times 10^{-28})\,(6{,}0 \times 10^{23}) = 5{,}5 \times 10^{-4}$ g

Problema 5

Care este sarcina electrică a unui mol de electroni? a unui mol de protoni?

Răspuns

Un electron are $-1{,}60 \times 10^{-19}$ coulombi
Un mol de electroni va avea

$(-1{,}60 \times 10^{-19})\,(6{,}0 \times 10^{23}) = -96\,000$ coulombi

Notă: Acest calcul nu a dat 96 500 coulombi (1 Faraday) deoarece am rotunjit numărul lui Avogadro.

Un mol de protoni conține aceeași cantitate de sarcină electrică, dar de semn pozitiv.

Problema 6

Calculați masa molară a protonului din masa molară a electronului și din masa molară a hidrogenului. Calculați raportul dintre masa protonului și masa electronului.

Răspuns

Un atom de hidrogen conține un electron și un proton. Deci, un mol de atomi de hidrogen conține cîte un mol din fiecare particulă. Masa molară a protonului = $1{,}008 - 5{,}5 \times 10^{-4} = 1{,}007$ g (în limitele de erori date).

$\dfrac{1{,}007}{5{,}5 \times 10^{-4}} = 1830$; protonul este de circa 1800 ori mai greu ca electronul.

Problema 7

Nucleul unui atom de aluminiu are un diametru de circa 2×10^{-13} cm. Atomul are un diametru mediu de circa 3×10^{-8} cm. Calculați raportul diametrelor.

Răspuns

Dacă notăm cu d = diametrul nucleului = 2×10^{-13} cm și cu D = diametrul atomului = 3×10^{-8} cm, atunci raportul lor va fi

$$\frac{d}{D} = \frac{2 \times 10^{-13}}{3 \times 10^{-8}} = \frac{2}{3} \times 10^{-5} = 0{,}7 \times 10^{-5}$$

Aceasta exprimă faptul că nucleul este circa 1/100 000 (ca diametru) față de atom. Elevul poate calcula raportul $D/d = 1{,}5 \times 10^{5}$, care este exact

Scanned with OKEN Scanner

valoarea inversă, adică atomul este de circa 100 000 mai voluminos decît nucleul.

Problema 8

În mulți compuși, raza unui atom de carbon este $0,77 \times 10^{-8}$ cm. Dacă raza unei mingi de polistiren expandat folosită pentru a reprezenta atomul de carbon într-un model molecular este 1,5 cm, de cîte ori s-a amplificat valoarea reală?

Răspuns

$$\frac{1,5 \text{ cm}}{0,77 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 2,0 \times 10^{8}$$

Factorul cu care s-a înmulțit este 200 milioane.

Problema 9

Platina și zincul conțin același număr de atomi în 1 cm^3. Dispersia particulelor alfa prin straturi subțiri din aceste elemente se va face diferit? Explicați de ce.

Răspuns

Da. Dispersia particulelor alfa de energie moderată este determinată de sarcina nucleului. Platina are sarcina nucleară mai mare, deci va devia mai mult particulele α, cu unghiuri de deviere mai mari. În legătură cu aceasta se poate face observația că masa electronilor este atît de mică încît prezintă o rezistență neglijabilă față de o particulă α, cam la fel cu o cărămidă de o jumătate de kg față de un camion de patru tone.

Problema 10

Să presupunem că nucleul atomului de fluor este o sferă cu o rază de 5×10^{-13} cm. Calculați densitatea de materie din nucleul fluorului.

Răspuns

$V = 4/3\pi r^3 = 4/3(3,14)(5 \times 10^{-13})^3 = 5,2 \times 10^{-37}$ cm^3

$$\text{masa unui atom} = \frac{19,0 \text{ g/mol}}{6,0 \times 10^{23} \text{ atomi/mol}} = 3,2 \times 10^{-23} \text{ g/atom}$$

$$\text{densitatea} = \frac{3,2 \times 10^{-23}}{5,2 \times 10^{-37}} = 6,1 \times 10^{13} \text{ g/cm}^3$$

Masa de $6,1 \times 10^{13}$ g este aproximativ cea a 35 milioane m^3 de nisip uscat. Imaginați-vă toată această masă comprimată într-un cm^3!

Scanned with OKEN Scanner

Problema 11

Dimensiunea medie a razei unui nucleu este 1×10^{-13} cm, iar cea a razei unui atom, 1×10^{-8} cm. Determinați raportul dintre volumul atomic și volumul nucleului.

Răspuns

$$\frac{V_{\text{atom}}}{V_{\text{nucleu}}} = \frac{4/3\pi r^3_{\text{atom}}}{4/3\pi r^3_{\text{nucleu}}} = \frac{r^3_{\text{atom}}}{r^3_{\text{nucleu}}} = \frac{(10^{-8})^3}{(10^{-13})^3} = \left(\frac{1}{10^{-5}}\right)^3 = 10^{15}$$

Atomul are un volum de 10^{15} ori mai mare ca nucleul.

Problema 12

Care dintre ionii Na^+ sau K^+ va avea un raport sarcină/masă mai mare?

Răspuns

Ionul Na^+ va avea un raport sarcină/masă mai mare. Fiecare raport este determinat împărțind aceeași sarcină la masa ionului. Na^+ cîntărește mai puțin decît K^+.

În cazul Na^+

sarcina $= 1$ masa $= 23{,}0/6{,}0 \times 10^{23}$

$$\frac{\text{sarcină}}{\text{masă}} = \frac{6{,}0 \times 10^{23}}{23{,}0} = 2{,}6 \times 10^{22} \text{ unități de sarcină/g}$$

În cazul K^+

sarcina $= 1$ masa $= 39{,}1/6{,}0 \times 10^{23}$

$$\frac{\text{sarcină}}{\text{masă}} = \frac{6{,}0 \times 10^{23}}{39{,}1} = 1{,}5 \times 10^{22} \text{ unități de sarcină/g}$$

Raportul are o valoare mai mare în cazul Na^+.

Problema 13

Să presupunem că în modelul Thomson al atomului, sarcina protonului ar fi uniform răspîndită în tot volumul unui atom de hidrogen. Folosind valorile 10^{-8} cm, pentru raza atomului de hidrogen, și $1{,}6 \times 10^{-19}$ coulombi, pentru unitatea de sarcină electrică, calculați densitatea de sarcină în coulombi/cm^3.

Răspuns

$$\text{Densitatea de sarcină} = \left(\frac{\text{sarcina}}{4/3\pi r^3}\right) = \left(\frac{\text{sarcina}}{4{,}19 r^3}\right)$$

$$\text{Densitatea de sarcină} = \left(\frac{1{,}6 \times 10^{-19} \text{ coulombi}}{4{,}19(10^{-8})^3 \text{ cm}^3}\right) = 3{,}8 \times 10^{4} \frac{\text{coulombi}}{\text{cm}^3}$$

Scanned with OKEN Scanner

Problema 14

Repetați problema 13, pentru modelul Rutheford al atomului de hidrogen. Protonul este acum nucleul atomului care are o rază de aproximativ 10^{-13} cm.

Răspuns

$$\text{Densitatea de sarcină} = \frac{1{,}6 \times 10^{-19} \text{ coulombi}}{4{,}19(10^{-13})^3 \text{ cm}^3} = 3{,}8 \times 10^{19} \frac{\text{coulombi}}{\text{cm}^3}$$

Comparați răspunsurile de la problemele 13 și 14 cu modelele atomice ale lui Thomson și Rutherford. Comparînd valoarea mult mai mare, 10^{19} coulombi/cm^3 față de 10^4 coulombi/cm^3, arătați de ce modelul lui Rutherford confirmă experiențele de dispersie a particulelor α. Problema 15 îl va ajuta pe elev să găsească răspunsul.

Problema 15

Folosiți răspunsurile de la problemele 13 și 14 pentru a discuta calitativ dispersia particulelor alfa în modelele Thomson și Rutherford ale atomului.

Răspuns

Sarcina este mult mai concentrată în modelul Rutherford. De aceea o particulă α care s-ar apropia de un asemenea nucleu, ar întîmpina o forță repulsivă mai mare. Pe de altă parte, nucleul este atît de mic încît multe particule α nu vor trece suficient de aproape pentru a suferi o repulsie apreciabilă.

În modelul Thomson al atomului, densitatea de sarcină este foarte scăzută, dar este „peste tot". Astfel, toate particulele α trecînd printr-un asemenea atom ar fi respinse cu o forță slabă.

Problema 16

Care dintre următoarele afirmații este FALSĂ? Atomii de oxigen diferă de atomii oricărui alt element prin următoarele:

(a) nucleele atomilor de oxigen au un număr diferit de protoni față de nucleele oricărui alt element;

(b) atomii de oxigen au un raport neutroni/protoni mai mare decît atomii oricărui alt element;

(c) atomii neutri de oxigen au un număr diferit de electroni decît atomii neutri ai oricărui alt element;

(d) atomii de oxigen au o comportare chimică diferită față de atomii oricărui alt element.

Răspuns: (b).

Scanned with OKEN Scanner

Problema 17

Enumerați numărul și tipul de particule fundamentale care se găsesc într-un atom neutru de litiu care are un nucleu cu o sarcină nucleară de trei ori cea a nucleului de hidrogen și o masă de aproximativ șapte ori mai mare.

Răspuns

$3p$, $4n$, $3e^-$

Nu reprezentați electronii deplasîndu-se pe orbite în jurul nucleului. Această reprezentare nu este în acord cu teoria cuantică modernă și nu va fi folosită în acest curs. Capitolul 9 va trata structura atomilor.

Problema 18

Heliul, așa cum se găsește în natură, este format din doi izotopi. Majoritatea atomilor au număr de masă 4, dar cîțiva atomi au număr de masă 3. Indicați la fiecare izotop:
(a) numărul atomic
(b) numărul de protoni
(c) numărul de neutroni
(d) numărul de masă
(e) sarcina nucleară

Răspuns

	Heliu 4	Heliu 3
Număr atomic	2	2
Număr de protoni	2	2
Număr de neutroni	2	1
Număr de masă	4	3
Sarcina nucleară	+2	+2

Problema 19

Pe o foaie separată de hîrtie, copiați și completați tabelul următor. Nu scrieți pe carte.

Element	Număr atomic	Particule per atom			Număr de masă
		Protoni	Electroni	Neutroni	
Aluminiu (Al)	13				27
Beriliu (Be)		4			9
Bismut (Bi)	83				209
Calciu (Ca)			20	20	
Carbon (C)		6		6	
Fluor (F)			9		19
Fosfor (P)	15			16	
Iod (I)			53		127

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Element	Număr atomic	Particule per atom: Protoni	Electroni	Neutroni	Număr de masă
Aluminiu (Al)		13	13	14	
Beriliu (Be)	4		4	5	
Bismut (Bi)		83	83	126	
Calciu (Ca)	20	20			40
Carbon (C)	6		6		12
Fluor (F)	9	9		10	
Fosfor (P)		15	15		31
Iod (I)	53	53		74	

Problema 20

Prin ce diferă izotopii unui element între ei? Prin ce se aseamănă?

Răspuns

Izotopii diferă ca masă și ca număr de neutroni. Ei au același număr de protoni și electroni, iar comportarea lor chimică este aceeași.

Problema 21

Folosiți masele exacte și abundența procentuală a Cl-35 și Cl-37 din tabelul 8-4 pentru a calcula masa molară medie a clorului atomic.

Comparați cu valoarea din Tabelul Periodic.

Răspuns

75,53% din atomii de clor au masa molară 34,969.

24,47% din atomii de clor au masa molară 36,966.

$$\left(\frac{\text{g Cl-35}}{\text{mol Cl-35}}\right)\left(\frac{\text{mol Cl-35}}{\text{mol Cl natural}}\right)+\left(\frac{\text{g Cl-37}}{\text{mol Cl-37}}\right)\left(\frac{\text{mol Cl-37}}{\text{mol Cl natural}}\right)$$

(34,969)(0,7553) + (36,966)(0,2447) = masa molară a clorului natural

26,4121 + 9,0456 = 35,4577 sau circa 35,46 g/mol

PROBLEME PROPUSE PENTRU TEST

Următoarele întrebări sînt propuse pentru o probă de control la care se permite folosirea Manualului. Ele sînt mai multe decît este necesar și de aceea trebuie efectuată o selecție.

Scanned with OKEN Scanner

1. Monoxidul de clor gazos, Cl_2O, absoarbe lumină la frecvenţe în jur de $2{,}0 \times 10^{13}$ şi 7×10^{14} cicli/secundă.
(a) Denumiţi regiunea în care se găseşte fiecare frecvenţă.
(b) Credeţi că acest compus este colorat? Explicaţi de ce.

Răspuns

(a) Prima frecvenţă este în domeniul infraroşu, cealaltă în vizibil.
(b) Da, compusul este colorat. El absoarbe lumina în domeniul vizibil la 7×10^{14} cicli/secundă. Elevul nu a fost întrebat, dar ar putea să completeze răspunsul, spunînd că lumina este albastră. Deoarece este absorbită lumina albastră, gazul este portocaliu.

2. La prospectarea minereurilor de uraniu se folosesc şi lămpile cu „lumină neagră". Aceste lămpi, care emit lumină cu o frecvenţă în jur de 10^{15} cicli/secundă (pe care ochiul omenesc nu o percepe ca lumină vizibilă), face ca mineralele să strălucească (să devină „fluorescente"). În ce domeniu spectral se află lumina emisă de aceste lămpi?

Răspuns

Frecvenţa de 10^{15} cicli/secundă se află în domeniul ultraviolet.

3. Radiatoarele emit lumină cu frecvenţe în jur de 3×10^{14} cicli/secundă. În ce domeniu spectral se află această lumină?

Răspuns

Este domeniul infraroşu. Acesta este atît de apropiat de limita roşie a domeniului vizibil, încît este numit „infraroşu apropiat", iar, de obicei, radiatoarele strălucesc cu o culoare roşiatică. Totuşi, emisia maximă este în afara domeniului de sensibilitate la roşu a ochiului omenesc.

Pentru întrebările 4 şi 5 ţineţi seama de următoarele date:

Într-o experienţă, 1 mol de electroni trecînd printr-o serie de soluţii provoacă depunerea din soluţie a 1/2 moli dintr-un metal (X) şi a 1/3 moli dintr-un alt metal (Y), aflat într-o altă soluţie.

4. Scrieţi formula fiecărui ion metalic care s-a redus formînd metalele X şi Y.

Răspuns: X^{2+} şi Y^{3+}

5. Explicaţi, pe baza structurii atomice, cum este posibil ca un curent electric să „numere" atomii.

Răspuns

Conform teoriei atomice, atomii sînt constituiţi din protoni (+), electroni (—) şi neutroni. Ionii metalici pozitivi sînt atomi care au pierdut unul sau mai mulţi electroni. Dacă privim curentul electric ca un flux de electroni de-a lungul unui conductor, atunci, într-adevăr, curentul este capabil să „numere" atomii, deoarece fiecare specie de ion metalic poate accepta doar un număr întreg de electroni pentru a forma un atom metalic neutru. La ionii +1 este necesar doar un singur electron/ion, la ionii +2, sînt necesari doi electroni/ion şi aşa mai departe.

Scanned with OKEN Scanner

6. În experiența lui Millikan, picăturile mici de ulei încărcate pot fi făcute să se ridice, să coboare sau să rămînă pe loc între două plăci încărcate. Explicați de ce este posibil ca atunci cînd tensiunea plăcilor a fost astfel fixată încît cel puțin o picătură să rămînă staționară, alte picături se pot ridica sau coborî cu viteze diferite. Placa superioară este negativă. Presupuneți că toate picăturile au aceeași masă.

Răspuns

Picăturile fără sarcină nu vor fi influențate de plăcile încărcate și deci vor cădea. Picăturile avînd o sarcină mai puțin pozitivă decît picătura staționară vor cădea și ele, pe cînd picăturile avînd o sarcină mai pozitivă se vor ridica.

7. Care dintre următoarele proprietăți diferă la atomii neutri a doi izotopi ai aceluiași element?

(a) numărul atomic
(b) masa
(c) numărul de electroni
(d) proprietățile chimice generale.

Răspuns: (b)

8. Ce este greșit în afirmația: „Atomii elementului X conțin o sarcină nucleară $+8{,}5$“?

Răspuns

Sarcina nucleară se măsoară în unități fundamentale de sarcină și există doar ca numere întregi. Nu se întîlnesc sarcini fracționare.

9. Completați tabelul următor pentru doi izotopi naturali ai elementului X.

Masa atomică	Număr atomic	Număr de protoni	Număr de neutroni	Număr de electroni în atomul neutru	Sarcina pozitivă în nucleu
12	6				
13					

Răspuns

Masa atomică	Număr atomic	Număr de protoni	Număr de neutroni	Număr de electroni în atomul neutru	Sarcina pozitivă în nucleu
12	6	6	6	6	6
13	6	6	7	6	6

Scanned with OKEN Scanner

Următoarele trei probleme se referă la următoarea indicație. Clorul natural conține doi izotopi. Trei sferturi din atomi sînt ^{35}Cl și un sfert ^{37}Cl.

10. Dacă un mol de molecule $^{35}Cl—^{37}Cl$ reacționează cu un mol de $^{1}H—^{2}H$, ce produși vor rezulta?

Răspuns

$^{1}H—^{35}Cl$ $^{1}H—^{37}Cl$

$^{2}H—^{35}Cl$ $^{2}H—^{37}Cl$

11. Care este masa unui mol de molecule $^{35}Cl—^{37}Cl$?

Răspuns

72 g

12. Dacă aveți un dispozitiv care poate separa moleculele după masa lor, ce rezultat vă așteptați să obțineți cu o probă de $Cl_2(g)$ natural?

Răspuns

Se vor observa trei grupuri sau tipuri de molecule. Acestea vor fi: $^{35}Cl—^{35}Cl$, $^{35}Cl—^{37}Cl$ și $^{37}Cl—^{37}Cl$.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 9

MODELE PENTRU STRUCTURA ATOMICĂ

SCOP ȘI METODICĂ

Pentru a dezvolta noțiunile care se vor introduce în acest capitol, se pleacă de la considerarea unora din problemele fundamentale care s-au pus anterior. Elevul știe acum că proprietățile chimice sînt determinate de electroni — el a văzut că atît halogenii, cît și metalele alcaline tind că realizeze configurația gazelor rare. De asemenea, el a mai văzut și evoluția regulată a proprietăților chimice de-a lungul unei perioade din Tabelul Periodic. De aceea, în acest capitol încercăm să „explicăm" aceste relații importante.

În cadrul capitolului ne propunem să rezolvăm trei probleme:

1. Să furnizăm baza teoretică pentru explicarea Tabelului Periodic (prin spectrul atomului de hidrogen).

2. Să oferim o reprezentare corectă a distribuției electronilor într-un atom, la nivelul cunoștințelor actuale.

3. Să definim baza teoretică care să explice comportarea chimică a elementelor, care este reprezentată în Tabelul Periodic (prin energia de ionizare și variația sa periodică).

Pentru a realiza primul din aceste deziderate, vom încerca să corelăm spectrul cu energia de ionizare. Faptul că există benzi de energie mai mici de 313,6 kcal/mol, valoarea energiei de ionizare, sugerează existența unor „trepte" sau stări intermediare. Se face analogia cu scara pentru a introduce această noțiune importantă printr-un limbaj neștiințific. Se prezintă apoi diagrama nivelelor de energie, ca un exemplu științific asemănător. În fine, corelarea dintre nivelele de energie ale atomului de hidrogen și distribuția electronilor în gazele rare, definește aceste nivele de energie ca principiul de bază pentru înțelegerea Tabelului Periodic.

Cel de al doilea scop pe care ni l-am propus este de a imprima o reprezentare corectă a distribuției electronilor într-un atom, eliminînd, dacă este cazul, orice fel de părere greșită pe care ar putea s-o fi avut elevul cu privire la distribuția electronilor. În primul rînd, modelele spațiale dau impresia că atomul are suprafețe limitate. Sîntem convinși că nu este cazul. În al doilea rînd, elevul poate să creadă în mod eronat că termenul „orbital" înseamnă că electronul are o traiectorie planetară. Dovezile experimentale demonstrează că acest lucru nu este corect. Nu se obține nici un avantaj în răspîndirea unor idei incorecte.

Cel de al treilea deziderat este realizat prin descrierea detaliată a legăturii dintre energia de ionizare și ocuparea orbitalilor cu electroni. Această corelare asigură baza experimentală necesară pentru înțelegerea tendințelor manifestate în comportarea chimică de-a lungul Tabelului Periodic — tendințe exprimate clasic prin electronegativitate și valență.

Scanned with OKEN Scanner

PROGRAM ŞI MATERIALE AJUTĂTOARE

Timp sugerat — 12 zile

Paragraful din text	Tema şi alte lucrări	Exerciţii	Probleme		
			Uşoare	Medii	Grele
9—1	Energia de ionizare, spectrul hidrogenului			1—5	
9—2	Analogia cu scara	1			
9—3	Atomul de hidrogen	2			
9—4	Modelul lui Bohr				
9—5	Orbitali—semnificaţie		6—9		
9—6	Orbitali — atomul de hidrogen				
	Demonstraţia 26. Modele de orbitali *p*				
9—7	Orbitali — alţi atomi		10	11—13	
9—8	Orbitalii şi Tabelul Periodic			14—18	
9—9	Ocuparea orbitalilor şi Tabelul Periodic				
9—10	Ionizarea şi Tabelul Periodic				
9—11	Elementele din perioada a 4-a	3			
9—12	Recapitulare				

Notă: Experienţele 23 şi 24 şi Demonstraţia 27 pot fi făcute oricînd în cursul Capitolului 9.

REZUMAT

Se compară spectrul atomului de hidrogen din Capitolul 8 cu energia de ionizare. Prezenţa mai multor linii de energie intermediară sugerează „trepte" sau nivele (9-1).

Se prezintă o analogie neştiinţifică cu scara (9-2) şi se aplică la spectrul atomului de hidrogen (9-3) pentru a deduce nivelele de energie.

Ipoteza lui Bohr furnizează prima explicaţie a acestui spectru. Ea a evoluat în modelul mecano-cuantic (9-4).

Se explică probabilitatea distribuţiei electronilor (orbitali) (9-5) şi se aplică la atomul de hidrogen (9-6).

Atomii tuturor elementelor conţin orbitali, deşi în momentul de faţă, ecuaţiile folosite permit doar soluţii aproximative. Se prezintă aranjamentul schematic al nivelelor de electroni la atomii multielectronici (9-7). Schema este apoi folosită pentru a prezenta distribuţia electronilor în atomi (9-8).

Se prezintă ocuparea orbitalilor cu electroni (în special a orbitalilor *s* şi *p*) în legătură directă cu comportarea chimică periodică (9-9) şi cu energia de ionizare (9-10).

Se folosesc elementele care urmează după argon pentru a indica pe scurt utilizarea orbitalilor *d* şi *f* (9-11). Paragraful final (9-12) face o recapitulare.

NOŢIUNI NOI

1. Lumina este o formă de energie. Cantitatea de energie este corelată cu frecvenţa luminii: $E = h\nu$.

2. Atomii pot exista doar în anumite „stări staţionare"; fiecare stare este caracterizată de o anumită energie. Prin excitare, atomii sînt temporar

Scanned with OKEN Scanner

plasaţi în stări de energie superioare; revenirea atomului la o stare de energie inferioară este însoţită de emisie de lumină (o formă de energie).

3. Localizarea electronului într-un atom este descrisă prin orbitali caracterizaţi prin numere cuantice. „Orbital" se referă la o distribuţie spaţială a electronului.

4. Atomii nu au suprafeţe limitate; distribuţia electronilor se extinde la infinit.

5. Energia de ionizare reprezintă cantitatea de energie necesară pentru a elimina complet un electron dintr-un atom în stare gazoasă.

6. Energia de ionizare creşte de-a lungul unei perioade a Tabelului Periodic.

7. Energiile de ionizare succesive ale unui singur element explică numărul electronilor de valenţă.

8. Proprietăţile chimice ale elementelor sînt corelate cu energia de ionizare şi configuraţia electronică.

TRATARE

În Capitolul 7 am prezentat o scurtă descriere a modului de organizare a Tabelului Periodic şi am semnalat existenţa unui grup de gaze rare. Am corelat apoi proprietăţile halogenilor şi ale metalelor alcaline, cu tendinţa acestor elemente de a atinge populaţia electronică a unuia din gazele rare. Problema fundamentală pe care încearcă să o explice acest capitol este „de ce" se manifestă această tendinţă. Explicaţia dată este extinsă pentru a cuprinde totodată şi periodicitatea proprietăţilor ilustrate în Tabelul Periodic.

Se prezintă un scurt istoric pentru a arăta cum noi dovezi experimentale, pot obliga pe oamenii de ştiinţă să renunţe la ideile adoptate. Evident că folosim numai o parte din dovezile care au dus la revoluţia mecanicii cuantice împotriva fizicii clasice. Este vorba doar de acea categorie de dovezi legate de stările posibile de energie ale unui atom. Lui Bohr i s-a acordat credit în postularea „stărilor staţionare" pentru explicarea datelor experimentale, deşi acceptarea acestui postulat însemna abandonarea legilor clasice ale mişcării, care rămăseseră intacte peste 200 ani. Remarcaţi semnificaţia acestei perioade de timp. În 1900, mai multe generaţii îl despărţeau pe fiecare om de ştiinţă de atunci de perioada cînd încă mai existau dubii în privinţa acestor legi clasice. Aceste două secole asistaseră la numeroase succese, unele mai senzaţionale decît altele, cum ar fi revenirea prezisă a cometei lui Halley, şi fuseseră martorii dezvoltării unei matematici rafinate, care a imortalizat nume ca Lagrange şi Hamilton. Legile lui Newton, şi mai tîrziu ecuaţiile lui Maxwell, au început să fie general acceptate ca dogme ştiinţifice. În acest climat, Bohr a găsit necesar să sugereze că legile mişcării unui electron care interacţionează cu un proton diferă de legile clasice ale mişcării. Argumentele sale erau simple şi necesare. Pe baza legilor clasice ale mişcării, stabilitatea atomului de hidrogen şi binecunoscutul spectru al atomului de hidrogen erau inexplicabile. Deci, Bohr a acceptat stabilitatea observată a atomului de hidrogen şi a căutat un model în concordanţă cu spectrul atomului de hidrogen. Succesul ipotezei sale a pus bazele mecanicii cuantice.

De aici se trag două concluzii importante. În primul rînd, vedem că teoriile sînt acceptate doar în măsura în care ele sînt utile pentru explicarea fap-

Scanned with OKEN Scanner

telor experimentale. În al doilea rînd, cu cît o teorie este aplicată cu succes mai mult timp, cu atît este mai greu de recunoscut eşecul său şi de a face să fie acceptate alte teorii noi.

9–1. Energia de ionizare şi spectrul hidrogenului

Ar fi bine să explicăm importanţa deosebită a acestui paragraf, reamintind, mai întîi, că diferenţa dintre proprietăţile metalelor alcaline şi cele ale halogenilor a fost discutată în raport cu tendinţele atomilor de a ajunge la populaţia electronică a unui gaz rar. Aceasta va da naştere întrebării despre variaţia de energie implicată într-o asemenea modificare a populaţiei electronice. Ce efect energetic însoţeşte pierderea unui electron de către un atom neutru de sodiu? Acest proces este numit ionizare şi efectul energetic se numeşte energie de ionizare. (Aveţi grijă ca elevul să înţeleagă că toată discuţia se referă la atomi izolaţi — adică la atomi gazoşi). Studiind energiile de ionizare putem înţelege de ce într-o reacţie chimică, sodiul pierde un electron, iar în schimb clorul nu pierde electroni.

Discuţia iniţială despre energia de ionizare îşi propune următoarele obiective:

1. De a stabili ce înseamnă „energie de ionizare".
2. De a indica modul în care se măsoară energiile de ionizare.

Ulterior, vom corela energiile de ionizare cu diagramele nivelelor de energie.

Scopul acestui paragraf este de a începe deducerea nivelelor de energie ale atomului de hidrogen din spectrul său emis într-un tub incandescent de descărcări. După acceptarea relaţiei $E = h\nu$, elevul mai trebuie să treacă doar peste un singur obstacol raţional. El trebuie să vadă cum increment fixe de energie determină diagrama nivelelor de energie.

Este necesar să vedem cum se pot obţine informaţii despre E_2 şi E_1 din măsurări de diferenţe de tipul $E_2—E_1$. Fiecare frecvenţă emisă indică diferenţa de energie dintre două energii posibile pe care le poate avea atomul. Distanţele sistematice dintre linii din cadrul unui grup (aşa cum se arată în Exerciţiul 9-2) sugerează că aceste diferenţe de energie sînt corelate între ele. S-ar putea presupune, ca una dintre relaţiile posibile, că fiecare linie dintr-un grup prezintă o diferenţă de energie în raport cu o *aceeaşi* stare, E_1. Această posibilitate este redată prin analogia cu scara — un dispozitiv obişnuit avînd trepte cu increment fixe. Presupunerea duce la stabilirea seriilor de trepte din figura 9-3 din Manual.

Este necesar să găsim doar cîteva dovezi confirmatoare care să demonstreze că ipoteza noastră duce la un model util. Acestea le vom găsi observînd că scara construită indică totodată că sînt posibile şi alte linii, iar aceste alte linii sînt exact cele observate în grupul vizibil.

9–2. Un model care explică spectrul hidrogenului

Acest paragraf este primul dintr-o serie al căror scop este de a-l face pe elev să înţeleagă principalele rezultate ale teoriei mecanicii cuantice despre atom. Aparatul matematic al acestei teorii este mult prea complicat pentru elevi; de aceea în paragrafele următoare rezultatele se vor prezenta într-un

mod descriptiv. Pentru început, paragraful 9-2 conține o simplă analogie în termeni neștiințifici. Aveți grijă ca elevii să prindă esențialul: din modificările observate la fiecare nivel, deducem aranjamentul nivelelor. De asemenea, și natura indivizibilă a modificărilor este importantă. Aceasta înseamnă că există doar anumite nivele și *nu* și poziții intermediare.

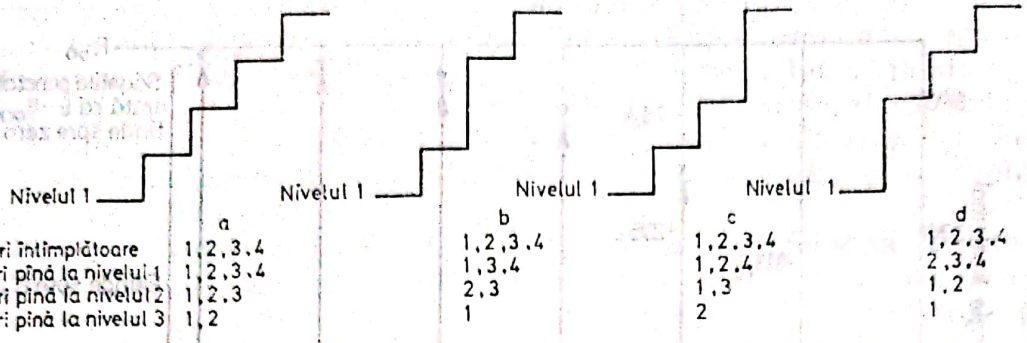


Fig. 9-1. Patru scări cu același spectru de „sărituri" statistice, diferind prin săritura față de un anumit nivel inferior

Este bine să scoateți în evidență și să extindeți datele din Exercițiul 9-1 prin următorul exemplu: Să ne gîndim la un grup de copii care sar la întîmplare pe o scară cu 4 trepte și în care se pot produce doar variații de 1, 2, 3 sau 4 unități. Făceți-i pe elevi să sugereze că scara are patru trepte, fiecare treaptă avînd o înălțime egală cu unitatea, ca în exemplul din Manual. Întrebați apoi dacă aceasta este singura scară care ar corespunde descrierii făcute. Firește că nu este singura posibilitate. Figura 9-1 prezintă și alte variante. Puteți presupune una sau mai multe dintre ele și să le cereți elevilor să propună o modalitate de a putea alege pe una sau alta din posibilități.

Să-i facem pe elevi să propună o „experiență" mai determinantă. Putem spune copiilor să aleagă oricare nivel pe care îl vor și apoi să-i facem să sară în jos pe nivelul numărul unu. Descrierile lor vor fi acum diferite pentru diversele modele. Puteți să conduceți toată această discuție după cum doriți. Ideea tranzițiilor la diferite nivele este folosită (pentru spectrul atomului de hidrogen) în paragraful următor. Săritura în jos corespunde unei emisii de energie deoarece electronii se deplasează spre nivelele de energie inferioare din atom.

9—3. Atomul de hidrogen

9—4. Modelul lui Bohr pentru atomul de hidrogen

Primul din aceste două paragrafe este foarte scurt. El aplică modelul scării direct la spectrul în ultraviolet al atomilor de hidrogen pentru a obține diagrama nivelelor de energie. Aceasta rezultă simplu din paragraful anterior.

Observați legătura dintre „numărul de nivele" din analogia făcută și „numărul cuantic" din ecuațiile din paragraful 9-4. Această legătură este intenționată și trebuie punctată. Puteți oferi elevilor posibilitatea să descopere singuri relația matematică, $E_n = \frac{313{,}6.}{n^2}$. Înainte de a începe paragraful 9-4, cereți elevilor să găsească o corelație între valorile de energie din Tabelul 9-1 din Manual și numărul de nivele din figura 9-4 din Manual. Nivelului numărului 2 i se atribuie valoarea 235,2 kcal, numărul 3 la 278,8 și așa mai departe.

Chiar dacă nici unul nu găsește relația corectă, enunțarea relației simple o să producă senzație. Folosiți o metodă sistematică de obținere a rezultatului pentru a convinge pe elev că o tratare rațională este mai eficientă decît diverse încercări și greșeli. Prezentăm acum o variantă posibilă de conducere a discuției.

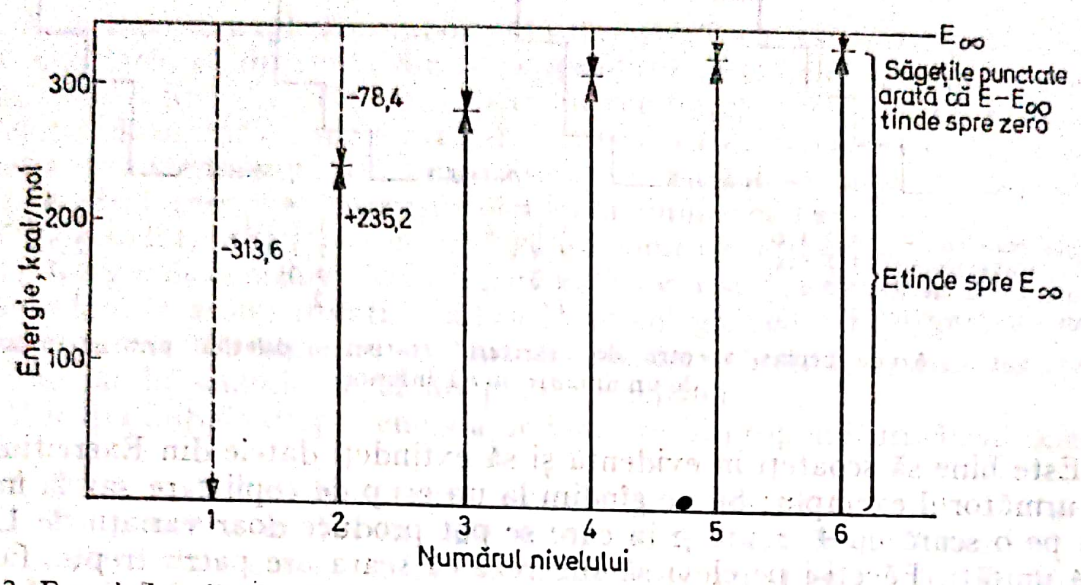


Fig. 9-2. Energia benzilor în ultraviolet din spectrul hidrogenului atomic în funcție de numărul nivelului. Vezi paragraful (a) pentru deducerea valorilor numerice în cadrul discuției în clasă.

(a) Începeți cu o reprezentare grafică a energiei, E, în funcție de numărul nivelului. Discutarea graficului se va concentra asupra dependenței nete de valoarea lui n (ceea ce încurajează căutarea unei formulări matematice) și asupra comportării asimptotice pe măsură ce n crește (elementul cheie cel mai important al formulării matematice pe care o căutăm). Discuția în clasă va duce la o evaluare a lui E_∞. Valoarea de 313,6 kcal/mol a fost dată în paragraful 9-1, dar utilizarea sa aici va scoate în evidență importanța sa. Folosiți valoarea găsită în clasă în măsura în care ea diferă doar cu trei-patru kcal față de valoarea corectă, 313,6 kcal.

(b) Scrieți pe tablă un tabel cuprinzînd pe n în funcție de E și faceți o reprezentare grafică a lui n în funcție de E. Adăugați valoarea asimptotică, E_∞, pentru valori foarte mari ale lui n ($n = \infty$). Observați

Numărul coloanei	1	2	3	4	5	6
Discutat în paragraful	(a)	(a)	(b)	(c)	(c)	(c)
	n	E	$E-E_\infty$	E_∞/n	E_∞/n^2	E_∞/n^3
	1	(0)	−313,6	−313,6	−313,6	−313,6
	2	235,2	− 78,4	−156,8	− 78,4	− 39,2
	3	278,8	− 34,8	−104,6	− 34,8	− 11,6
	4	294,0	− 19,6	Completați celelalte valori conform		
	5	301,1	− 12,5	discuției din paragraful (d)		
	6	304,9	− 8,7			
	.	.	.			
	.	.	.			
	.	.	.			
	∞	313,6	(0, 0)	0	0	0

Scanned with OKEN Scanner

acum că ar fi mai bine să căutăm o relaţie între n şi o diferenţă dintre E şi E_∞, în locul relaţiei dintre n şi E. Pe grafic, aceasta înseamnă să ne referim la săgeţile punctate. Lucrul acesta este mai simplu, deoarece căutăm o funcţie care tinde spre zero, pe măsură ce n devine mai mare. Matematic vorbind, înlocuim pe E cu $E - E_\infty$ ca variabilă. Adăugăm acum o a treia coloană la tabel, calculînd pe $E - E_\infty$.

(c) Avem nevoie acum de o funcţie implicînd pe E_∞ şi n, care să aibă valoarea —313,6 pentru $n = 1$ şi care să tindă spre zero cu cît n creşte. Observaţi că dacă înmulţim cu n sau cu o putere a lui n, produsul capătă valori mai mari, cu cît n creşte. Pe de altă parte, dacă împărţim cu n sau o putere a lui n, cîtul devine mai mic cu cît creşte n. Poate că ceea ce căutăm era o relaţie inversă între $E - E_\infty$ şi n. Probabil că $E - E_\infty$ este proporţional cu $1/n^x$.

Pentru a vedea dacă acest lucru este raţional, trebuie să considerăm valorile posibile ale lui x, completînd tabelul cu o nouă coloană, ca mai înainte, şi demonstrînd apoi că fiecare din aceste valori trece prin punctele E_∞ (cînd n este egal cu 1) şi 0 (cînd n este infinit).

(d) Odată stabilit că relaţia cu inversul unei puteri a lui n este logică, trebuie doar să completăm, în suficientă măsură, ultimele trei coloane pentru a vedea că E_∞/n şi E_∞/n^3 nu corespund deloc, pe cînd E_∞/n^2 corespunde foarte bine (chiar dacă E_∞ are o eroare de cîteva kilocalorii). Observaţi că fiecare valoare din coloanele 5 sau 6 este derivată simplu din cea din stînga, împărţind cu numere întregi. Astfel, o cifră din coloana a 4-a este

$$-\frac{313,5}{2} = -156,8$$

A doua cifră din coloana a 5-a este

$$-\frac{313,6}{2^2} = -\frac{313,6}{2 \cdot 2} = -\frac{156,8}{2} = -78,4$$

A doua cifră din coloana a 6-a este

$$-\frac{313,6}{2^3} = -\frac{78,4}{2} = -39,2$$

Puteţi astfel completa uşor tabelul pe tablă, chiar dacă folosiţi o altă valoare pentru E_∞.

Următorul pas important este să începeţi corelarea valorilor lui n, n^2 şi $2n^2$ cu structura electronică a gazelor rare. Folosiţi tabelul 9-2 din Manual pentru a demonstra această corelare *şi* pentru a reaminti elevului că fenomenele chimice *observate*, anume inerţia chimică şi sarcina nucleară, reprezintă factorii care au stimulat construirea modelului mecano-cuantic.

Paragraful se încheie cu şase afirmaţii rezumative privind structura atomului. Scoateţi în evidenţă că în coloana „Baza afirmaţiilor" sînt conţinute faptele experimentale, pe cînd coloana „Afirmaţii" indică regularităţile derivate din aceste date.

Scanned with OKEN Scanner

9—5. Semnificația orbitalilor

9—6. Orbitalii atomului de hidrogen

Primul lucru de făcut este de a explica semnificația cuvîntului „orbital". Un orbital ne spune unde își „pierde timpul" electronul. Informația pe care o conține poate fi asemuită cu informația pe care ar conține-o o fotografie instantanee a trei sau patru albine în jurul unei flori. Vom vedea desigur un anumit mod de așezare al albinelor în jurul florii, dar vom căpăta puține informații despre felul în care se mișcă albinele. Dacă facem totuși o serie de fotografii succesive, vom începe să descoperim cam care sînt locurile în care preferă să se așeze albinele față de floare. Majoritatea fotografiilor vor arăta una sau mai multe albine așezate foarte aproape de floare; doar puține fotografii vor arăta cîte o albină care să se găsească la o distanță mare de centrul parfumat. Considerînd totalitatea fotografiilor, vom căpăta o reprezentare a probabilității dispunerii albinelor în jurul florii. Dacă s-ar suprapune toate negativele fotografiilor, am vedea un grup de liniuțe foarte apropiate unele de altele în jurul florii și doar cîteva depărtate de floare. Densitatea de liniuțe în oricare punct este proporțională cu probabilitatea de a găsi o albină în acel punct.

Aceasta este exact semnificația „orbitalului" în mecanica cuantică. Observați că distribuția probabilității albinelor este continuă și tinde spre infinit, dar asta nu înseamnă că albinele au fost spulberate într-un nor difuz de albine. Dimpotrivă, fiecare albină se află într-un anumit punct în oricare moment, exact cum fiecare electron se află într-un anumit punct în oricare moment. Ar trebui acum ca elevii să facă două observații critice ale modelelor din material plastic. Ei vor observa probabil că orbitalii prezentați în Figurile 9-5 — 9-8 din Manual nu au o limită definită, pe cînd modelele sînt limitate. În plus, modelul are o densitate uniformă și sugerează incorect că electronul este oarecum dispersat la întîmplare în tot volumul. (De fapt, termenul „nor de electroni" folosit de unii chimiști este evitat cu grijă în acest text, datorită sensului incorect al cuvîntului „nor".)

O altă proprietate importantă care reiese din analogia făcută este faptul că, deși suprapunerea acestor fotografii ne spune unde se pot găsi albinele, nu spune nimic despre modul în care albinele au ajuns acolo. Știm că albinele au energie de mișcare, dar nu știm nimic despre traiectoriile lor. Aceasta este exact situația pe care o întîlnim la un orbital: mecanica cuantică ne spune unde se află electronul (în termeni de probabilitate); ne asigură că electronii au energie cinetică, dar nu ne arată traiectoriile lor. Observați, totuși, că distribuția elimină total o traiectorie planetară, deoarece o asemenea traiectorie planetară rareori plasează un electron în apropierea nucleului, iar de cele mai multe ori aceasta este poziția de mare probabilitate pentru un electron într-un atom.

Făceți-l pe elev să înțeleagă că, cu cît n devine mai mare, electronul „își pierde din ce în ce mai mult timp" departe de nucleu. Aceasta este în concordanță cu observația că energia de atracție (care are o valoare negativă) scade ca mărime pe măsură ce n crește. Aceasta duce în mod firesc la semnificația lui $n = \infty$. Electronul „își pierde timpul" în acest caz la distanțe atît de mari, încît nu mai este „atașat" de proton. În aceste condiții, atomul are un exces de sarcină pozitivă în nucleu și se spune că este *ionizat*.

Scanned with OKEN Scanner

Diagrama nivelelor de energie în cazul hidrogenului, Figura 9-9 din Manual, arată numărul și pozițiile diverselor tipuri de orbitali. Principala ei menire este de a fi o trambulină pentru diagrama atomilor cu mai mulți electroni. Această diagramă a atomilor multielectronici va fi foarte mult utilizată.

Urmează
Demonstrația 26. MODELE DE ORBITALI *p*

9—7. Orbitalii atomilor cu mai mulți electroni

Aici este foarte necesară diagrama nivelelor de energie pentru mai mulți electroni. Nivelele atomului de hidrogen prevăd că perioada a treia a Tabelului Periodic va avea 18 elemente în loc de opt. Explicația poate fi găsită în diagrama nivelelor de energie ale atomilor cu mai mulți electroni. Aceste diagrame arată că unele nivele de energie sînt deplasate. Deplasarea este explicată ca un rezultat al repulsiei interelectronice (neexistente în atomul de hidrogen). Numerele cuantice principale continuă să fie utile, dar acum devine necesară notarea cu s, p, d, f pentru a desemna subnivelele de energie diferite. Spectrele de emisie ale atomilor cu mai mulți electroni arată exact cum se modifică aceste nivele de energie. Luînd în considerare aceste deplasări, constatăm că întregul Tabel Periodic poate fi „explicat" cu ajutorul notațiilor cuantice ale atomului de hidrogen.

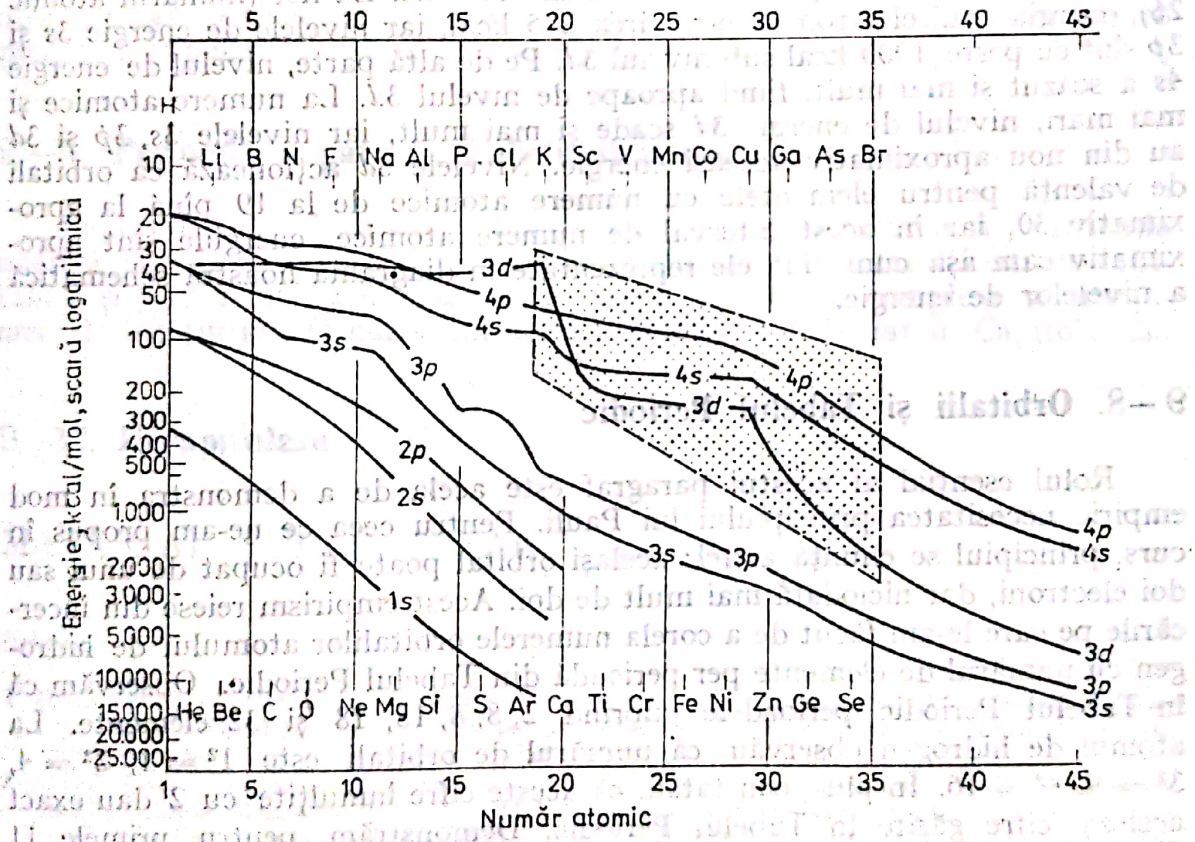


Fig. 9-3. Efectul numărului atomic asupra nivelelor de energie a orbitalilor la primele 45 elemente

Figura 9-10 din Manual prezintă o diagramă schematică a nivelelor de energie. Trebuie să vă asigurați că elevii au înțeles că această diagramă dă o idee generală despre poziția nivelului. Figura *nu este exactă pentru nici un element anume*. De aceea, în figurile din paragrafele următoare, s-au reprezentat nivelele pentru diverse elemente la distanțele aproximativ corecte. Elevul nu va fi surprins dacă un anumit nivel, să zicem orbitalul 2*s*, nu va avea aceeași energie la fiecare element. Sarcinile nucleare avînd valori diferite atrag electronii în mod diferit, iar prezența unui număr mai mare sau mai mic de electroni provoacă repulsii de diverse intensități.

Figura 9-5 arată variația distanței dintre nivelele de energie ale atomilor neutri în funcție de numărul atomic. Această idee este dezvoltată în cele două articole ale lui DeVault, recomandate ca material suplimentar (vezi *Material suplimentar*, p. 233). De exemplu, energia unui anumit orbital crește rapid ca valoare odată cu creșterea nivelului atomic. Pentru un mol de atomi de H, nivelele de energie 3*s*, 3*p* și 3*d* au aceeași energie, iar pentru a ioniza un electron 3*d* sînt necesare 34,8 kcal. Pentru numărul atomic 3 (elementul litiu), energia pe care ar avea-o un electron 3*d* este tot circa 35 kcal, dar nivelul de energie 3*s* este cu circa 10 kcal mai scăzut, iar nivelul de energie 3*p* este cu aproximativ 2 kcal mai mic. La fier (numărul atomic 26), energia unui electron 3*d* este circa 275 kcal, iar nivelele de energie 3*s* și 3*p* sînt cu peste 1000 kcal sub nivelul 3*d*. Pe de altă parte, nivelul de energie 4*s* a scăzut și mai mult, fiind aproape de nivelul 3*d*. La numere atomice și mai mari, nivelul de energie 3*d* scade și mai mult, iar nivelele 3*s*, 3*p* și 3*d* au din nou aproximativ aceeași energie. Nivelele 3*d* acționează ca orbitali de valență pentru elementele cu numere atomice de la 19 pînă la aproximativ 30, iar în acest interval de numere atomice, energiile sînt aproximativ cam așa cum sînt ele reprezentate în diagrama noastră schematică a nivelelor de energie.

9—8. Orbitalii și Tabelul Periodic

Rolul esențial al acestui paragraf este acela de a demonstra în mod empiric necesitatea principiului lui Pauli. Pentru ceea ce ne-am propus în curs, principiul se enunță astfel: același orbital poate fi ocupat de unul sau doi electroni, dar niciodată mai mult de doi. Acest empirism reiese din încercările pe care le-am făcut de a corela numerele orbitalilor atomului de hidrogen cu numărul de elemente per perioadă din Tabelul Periodic. Observăm că în Tabelul Periodic perioadele cuprind 2, 8, 8, 18, 18 și 32 elemente. La atomul de hidrogen observăm că numărul de orbitali este $1^2 = 1$, $2^2 = 4$, $3^2 = 9$, $4^2 = 16$. În plus, constatăm că aceste cifre înmulțite cu 2 dau exact aceleași cifre găsite în Tabelul Periodic. Demonstrăm, pentru primele 11 elemente, cum postulatul a maximum doi electroni per orbital, poate „explica" primele două șiruri ale Tabelului Periodic. Printre altele se poate menționa că toate dovezile în favoarea principiului lui Pauli sînt empirice, așa cum au fost prezentate și aici. Mecanica cuantică nu implică principiul lui Pauli.

În acest paragraf se introduce și se folosește o notație simbolică importantă. Folosind-o, arătați că este convenabilă și semnificativă. Cele două moduri de reprezentare a configurațiilor electronice vor fi utilizate în tot restul cursului.

Scanned with OKEN Scanner

9–9. Configurația electronică și Tabelul Periodic

Regularitățile observate în aranjamentul electronilor pot fi acum corelate cu regularitățile găsite în comportarea chimică (Capitolul 7). Folosiți acest paragraf pentru a pune definitiv la punct configurațiile și utilizările lor.

9–10. Energia de ionizare și Tabelul Periodic

Importanța energiilor de ionizare pentru chimist rezultă din legătura lor cu tendințele de comportare chimică de-a lungul unei perioade a Tabelului Periodic. În Figura 9-16 din Manual, reprezentarea în trepte a energiilor de ionizare definește clar periodicitatea din Tabelul Periodic. Ea explică faptul că energia necesară pentru a elimina un electron dintr-un element crește de la stînga la dreapta de-a lungul unei perioade, dar scade brusc la începutul unei noi perioade. Și ceea ce este și mai important, explică pe baza efectelor energiei, de ce electronii de valență (cei din orbitalii cei mai exteriori și doar parțial completați) determină proprietățile atomilor. Energia necesară pentru a expulza electronii interiori este enorm de mare.

9–11. Perioada a patra a Tabelului Periodic

Capitolul se încheie cu o scurtă discuție a orbitalilor *d* și *f*. Intenția noastră este de a arăta că în esență ei nu sînt fundamental diferiți de orbitalii *s* și *p*. Nu intrați în amănunte despre formele lor complexe și aranjamentele legăturilor. O parte din acest material va fi reluat în Capitolul 20.

9–12. Recapitulare

MATERIAL SUPLIMENTAR

Articole

1. D. DeVault, „O metodă de predare a structurii electronice a atomului. I." *J. Chem. Education*, 21, 526 (1944)*. Excelent atît pentru elevi cît și pentru profesori. Tratează stările staționare, distribuția electronilor, Tabelul Periodic.
2. D. DeVault, „O metodă de predare a structurii electronice a atomului. II. Probleme speciale", *J. Chem. Education*, 21, 575 (1944)*. Excelent pentru profesori, dar îi poate încurca pe elevi. Tratează variația distanței dintre nivelele de energie cu creșterea sarcinii nucleare.

Cărți

1. M. J. Sienko și R.A. Plane, CHEMISTRY (*Chimie*), Ed. 3, McGraw-Hill New York (1966), p. 46–75. Bun pentru elevi, util pentru profesori. Tratează energia de ionizare, afinitatea electronică, Tabelul Periodic.

* Inclus în „Supplementary Readings for Chemical Bond Approach" (Lecturi suplimentare pentru tratarea legăturii chimice), Chemical Education Publishing Company, Pa., 1960; reeditări tipărite de *J. Chem. Education*.

Scanned with OKEN Scanner

2. H. H. Sisler, C.A. Van der Werf și A. W. Davidson, COLLEGE CHEMISTRY — A SYSTEMATIC APPROACH (*Chimie pentru licee — o tratare sistematică*), Macmillan, New York (1967). Bun pentru elevi, util pentru profesori. Tabelul Periodic este tratat în raport cu nivelele de energie, energiile de ionizare și proprietățile chimice.
3. G.M. Barrow, PHYSICAL CHEMISTRY (*Chimie fizică*), McGraw-Hill, New York, ed. 2, (1966), p. 186—201. Cuprinde o discuție amănunțită la nivelul profesorilor; prea matematizat pentru elevi. Cuprinde ecuația lui Schrödinger, arată formele explicite ale orbitalilor atomilor de hidrogen și discută distribuția probabilității.

DISCUTAREA PRINCIPIILOR DE BAZĂ

Acest capitol arată modul în care reprezentarea noastră, modernă, a atomului de hidrogen, pe baza mecanicii cuantice, explică Tabelul Periodic și tendințele chimice pe care le corelează acesta. Din păcate, chiar profesorii cu experiență simt că propriul lor bagaj de cunoștințe este limitat în acest domeniu.

Cu speranța că mulți profesori vor dori să-și completeze cunoștințele lor, facem aici o discuție destul de lungă. Aceasta este potrivită cerințelor discuției cu clasa și sperăm că oferă o anumită înțelegere a avantajelor care rezultă din renunțarea la anumite tratări tradiționale, în favoarea concepțiilor acceptate în momentul de față.

Lumină și materie: unde sau particule?

Unele proprietăți ale luminii sînt cel mai bine descrise prin proprietățile de undă. Alte proprietăți ale luminii sînt cel mai bine descrise prin particule de lumină. Același gen de ambiguitate se aplică și la descrierea materiei. Această dualitate undă — particulă este un aspect esențial al stadiului modern al științelor fizice. În acest curs ne confruntăm cu această dualitate atunci cînd considerăm proprietățile luminii și, totodată, atunci cînd ne referim la reprezentările mecano-cuantice ale atomului. De aceea, credem că este binevenită o recapitulare a unora dintre dovezile experimentale care au dat naștere la aceste descrieri ca undă sau particulă.

Natura ondulatorie a luminii și a materiei

Optica geometrică se ocupă cu reflecția și refracția luminii. Descrierea matematică precisă a acestor proprietăți poate fi formulată atribuind luminii proprietățile de propagare în spațiu, de continuitate și variațiile periodice ale unei unde. Această descriere oferă explicații detaliate asupra efectelor de difracție pe baza amplificării sau stingerii undelor. Descrierea ondulatorie a luminii este corectă deoarece confirmă multe fapte experimentale, și este totodată atractivă, deoarece permite înțelegerea intuitivă a „ceea ce se întîmplă".

Proprietățile ondulatorii ale particulelor fundamentale sînt, în momentul de față, general acceptate. Fenomenele de difracție, exact la fel cu acelea observate la lumină, au fost demonstrate la particulele fundamentale, electronii și neutronii. De fapt, deducerea structurilor cristaline prin difracția neutronilor este în prezent un domeniu în plin progres. Schemele de difracție

Scanned with OKEN Scanner

pot fi interpretate prin fenomenele ondulatorii în măsura în care se atribuie particulei o lungime de undă determinată de masa și de viteza sa:

$$\lambda \text{ (cm)} = h/mv \qquad (1)$$

Această lungime de undă este numită lungimea de undă Broglie.

Expresia (1) poate fi dedusă într-un mod mai puțin riguros astfel: o undă de lumină de frecvență ν, are energia $E = h\nu$. Frecvența este însă chiar viteza luminii împărțită la lungimea de undă, $\nu = c/\lambda$, și deci $E = hc/\lambda$. Einstein, în ecuația sa $E = mc^2$, a corelat energia cu masa, iar înlocuind această expresie, rezultă $\lambda = h/mc$. Ca formă, aceasta este identică cu expresia (1), dacă acceptăm că fotonul se deplasează cu viteza c, pe cînd particula se mișcă cu viteza v.

Natura ondulatorie a materiei este, totuși, mai corect confirmată de succesul mecanicii cuantice. Aparatul matematic al mecanicii cuantice se bazează pe modificarea matematicii mecanicii clasice. Energia totală este descrisă ca suma energiilor cinetice și potențiale ale particulelor fundamentale, folosind ca variabile pozițiile punctelor și momentele lor. Apoi, de cîte ori apare un moment, se face o substituție care alterează caracterul matematic al ecuației *.

În primul rînd, ecuația capătă forma generală a unei ecuații care descrie unde. În al doilea rînd, capătă un caracter statistic, exprimînd informația pe care o conține sub formă de probabilități și medii. Mai tîrziu vom spune mai multe despre procedeele rezolvărilor ecuațiilor mecano-cuantice, dar pentru scopul pe care ni l-am propus în acest paragraf, putem trage concluzia că încrederea bine meritată acordată mecanicii cuantice implică acceptarea implicită a descrierii ca undă a particulelor fundamentale.

Natura corpusculară a luminii și a materiei

Nu mai este nevoie să mai aducem argumente suplimentare în favoarea naturii de particulă a materiei. Chimia se bazează integral pe teoria atomică.

De asemenea, lumina are proprietăți care sînt cel mai bine tratate prin natura sa de particule. Planck a fost primul care a folosit acest mod de a considera lumina pentru a explica distribuția frecvenței energiei radiate de un corp negru. El a constatat că este imposibil să se imagineze un model care să confirme faptele experimentale, propunînd, ceea ce atunci era considerat ca un model straniu. El descrie o serie de oscilatori capabili fiecare de a emite doar o singură frecvență și a adăugat că procesul de radiere cedează energia în „porțiuni" sau „cuante". Energia pe care o cedează un oscilator dat per „cuantă" s-a presupus că este legată de frecvență conform relației devenită celebră, $E = h\nu$. Constanta h este aceeași pentru toate frecvențele. Planck a propus acest model, deși părea ciudat, deoarece modelul era impus de faptele experimentale.

O altă experiență care evidențiază natura corpusculară a luminii, efectul fotoelectric, este mai ușor de înțeles. Dacă lumina cu frecvența ν cade pe o suprafață metalică, iar frecvența este mărită lent, făcînd măsurările adec-

* Ecuația devine astfel celebra ecuație a lui Schrödinger. Ea se obține înlocuind cu o derivată de ordinul doi, de cîte ori apare momentul. O asemenea modificare transformă ecuația într-o ecuație diferențială de ordinul doi. Dacă sînt implicate mai multe dimensiuni, ea devine o ecuație cu diferențiale parțiale.

Scanned with OKEN Scanner

vate, se descoperă că peste o anumită frecvență critică, ν_0, se emit electroni de pe suprafața metalului. Sub această frecvență critică nu se emit electroni, indiferent cît de mult timp se ilumineză metalul. La frecvențe peste ν_0, energiile electronilor emiși pot fi măsurate. Modificînd intensitatea luminii, variază și numărul de electroni emiși pe secundă, dar nu și energiile lor. Această comportare este explicată prin teoria cuantică a luminii. Lumina este considerată ca fiind formată din „pachete" de energie, $E = h\nu$. Cu cît crește ν, crește și energia per pachet. Final, se atinge o frecvență ν_s, la care pachetul de fotoni de energie este suficient pentru a smulge un electron de pe suprafața metalului. La frecvențe și mai mari, fotonul conține și mai multă energie și, deci, electronul este smuls de pe suprafața metalului, iar excesul de energie apare ca energie cinetică. Experimental se observă o relație foarte simplă între energia cinetică și frecvență și care este prezisă de următorul model:

$$E_c = h\nu - h\nu_0 \qquad (\nu > \nu_0)$$

Modificînd intensitatea luminii, crește firesc numărul de fotoni din fascicul, dar energia per foton nu este afectată.

În fine, trebuie să menționăm că interpretările studiilor spectroscopice folosesc aproape întotdeauna relația lui Planck implicînd natura corpusculară a luminii. Deci, orice interpretare satisfăcătoare a absorbției sau emisiei luminii de către o moleculă sau un atom confirmă părerea că lumina se deplasează în pachete numite fotoni.

Mecanica clasică și atomul de hidrogen

Deducerea structurii nucleare a atomului duce inevitabil în mecanica clasică la un model de sateliți sau planetar al atomului de hidrogen. Acest model pare să ofere o bază mecanică pentru stabilitatea atomului. Electronul este reprezentat ca o planetă lipsită de frecare înconjurînd un soare protonic și menținut de forțe electrostatice de atracție între cele două particule cu sarcină.

Din păcate acest model conține o premisă falsă. Un asemenea sistem planetar nu poate fi considerat lipsit de frecare, deoarece cele două corpuri posedă sarcină electrică. Conform electrodinamicii clasice, o sarcină accelerată radiază lumină, pierzînd energie. Un electron care se mișcă pe un cerc este continuu accelerat deoarece se mișcă pe o traiectorie curbă. Deci, un electron, înconjurînd un proton în atomul de hidrogen, va radia continuu energie. Această pierdere de energie va încetini electronul, va reduce viteza angulară și va face ca electronul să se miște în spirală spre nucleu. Astfel, savanții teoreticieni au putut prezice, în 1910, că atomii nucleari se vor contopi. Ei au putut chiar calcula că această contopire se va produce într-o mică fracțiune de secundă, scurt timp după ce atomii ar fi început să existe, conform legilor bine stabilite ale fizicii care guvernează comportarea corpurilor macroscopice. Din fericire pentru univers, atomii au refuzat cu îndărătnicie să se comporte conform acestor legi.

Scanned with OKEN Scanner

Atomul lui Bohr

Bohr a fost primul care a creat o teorie utilă pentru faptul experimental evident că atomul de hidrogen nuclear nu se contopește. El a propus că electronul din atomul de hidrogen poate poseda doar anumite momente angulare — multiplii întregi de $h/2\pi$. Bohr „interzice" electronului să radieze, limitînd momentul său angular la una din valorile unui set de valori discrete și diferite. Acest model a fost ales deoarece doar prin această singură modificare arbitrară, întregul calcul clasic al mișcării orbitale duce la nivelele de energie ale atomului de hidrogen observate experimental. Vreo doisprezece ani mai tîrziu s-a propus reprezentarea undei de Broglie a materiei. Atunci s-a realizat că regula lui Bohr corespunde mișcării periodice a electronilor în orbite, astfel încît distanța parcursă în fiecare orbită este egală cu un număr întreg de lungimi de undă de Broglie.

Modelul lui Bohr al atomului de hidrogen a jucat două roluri importante și probabil esențiale. Mai întîi a introdus ideea stărilor staționare — o idee care a reprezentat o etapă în dezvoltarea mecanicii cuantice moderne. În al doilea rînd, a furnizat o punte de legătură între modelul planetar clasic al atomului și modelul mecano-cuantic modern. Modelul lui Bohr, împreună cu lungimea de undă de Broglie, reprezintă o etapă evolutivă intuitivă acceptabilă în dezvoltarea teoriei atomului. Savanții, care s-au obișnuit să vadă atomul ca un model planetar au găsit că este util să păstreze doar atîta din acest model planetar, cît permit faptele experimentale observate.

Avantajele atomului lui Bohr

Putem enumera două succese ale modelului lui Bohr al atomului: unul dintre ele a fost imediat evident, celălalt devenind important ulterior:

1. Modelul lui Bohr reproduce exact nivelele de energie ale atomului de hidrogen, deoarece explică spectrul de linii, pînă atunci misterios, al atomului de hidrogen. Aceasta a determinat un avînt al dezvoltării finale a mecanicii cuantice, deoarece relațiile numerice simple, dar complet inexplicabile, între frecvențele atomului de hidrogen au obsedat pe fizicieni aproape trei decenii. Pentru prima dată o explicație părea iminentă.

2. Modelul lui Bohr a formulat în mod explicit noțiunea de „stare staționară". În acea vreme, aceasta nu se putea considera un succes; era mai curînd o premisă neobișnuită, aparent impusă de faptele experimentale. Retrospectiv, considerăm aceasta ca una din etapele cruciale în ruperea cu legile clasice ale mișcării, în tratarea particulelor fundamentale.

Eșecurile atomului lui Bohr

Eșecurile atomului lui Bohr sînt mult mai numeroase decît succesele, deși ele au devenit doar treptat evidente, pe măsură ce se dezvolta teoria atomică. Acum putem spune că atomul lui Bohr dă o reprezentare fizică simplă a atomului, care este calitativ incorectă*.

* Unele din eșecurile menționate ale atomului lui Bohr se referă la discordanța sa cu rezultatele obținute din mecanica cuantică. Acest lucru este bine justificat, deoarece mecanica cuantică a dovedit că este în acord cu fiecare proprietate atomică pentru care tratamentul matematic a permis un calcul semnificativ. Această afirmație se aplică atît la atomii și moleculele cu mai mulți electroni, cît și la atomul de hidrogen.

Scanned with OKEN Scanner

1. Atomul lui Bohr folosește un model planetar al atomului implicînd traiectorii circulare sau eliptice. Atît mecanica cuantică, cît și diversele experiențe arată că electronul *nu* se mișcă pe asemenea traiectorii. Este adevărat că mecanica cuantică nu face nici o afirmație în ceea ce privește traiectoria electronilor, dar indică distribuția spațială medie a pozițiilor electronilor. Distribuția spațială este incompatibilă cu traiectoriile lui Bohr. Cea mai evidentă diferență este că orbitalii *s* plasează electronul cu mare probabilitate în apropiere de nucleu. Există ample dovezi experimentale dovedind că mecanica cuantică este corectă în această privință. Două fenomene, care furnizează date asupra acestui lucru, sînt captarea de electroni de către nucleu (un fel de transmutație nucleară) și interacțiunile dintre doi spini nucleari, manifestate în spectrele de rezonanță magnetică nucleară. Fiecare fenomen se poate înțelege în măsura în care electronii se găsesc o mare parte din timp în apropiere de nucleu, așa cum prezice mecanica cuantică și neagă traiectoriile lui Bohr.

S-a remarcat uneori că Bohr a „eliminat" în mod arbitrar traiectoriile cu moment angular zero și că aceste orbite înlăturate *trec* prin nucleu. Includerea acestor traiectorii rezolvă o problemă, dar pentru a ridica o altă întrebare. Atomul lui Bohr concordă cu nivelele de energie ale atomului de hidrogen *fără* traiectoriile cu moment angular zero. Adaosul unui nou set de nivele de energie distruge singurul succes real al modelului.

2. Schema de calcul aleasă pentru a explica nivelele de energie ale atomului cu un electron sau atom de tip hidrogenoid nu poate explica nivelele de energie ale nici unui alt atom.

3. Modelul lui Bohr al atomului nu dă nici o lămurire privind originea legăturii chimice.

4. Ipoteza fundamentală a lui Bohr privind momentul angular al electronului nu este corectă, deși duce la nivelele de energie corecte ale atomului de hidrogen. Pe cînd Bohr presupune un moment angular egal cu $n(h/2\pi)$, în care $n = 1, 2, 3, \ldots$, mecanica cuantică arată că el este $\sqrt{l(l+1)}\,(h/2\pi)$, în care $l = 0, 1, 2, \ldots$ Rezultatele sînt comparate în Tabelul 9-1.

TABELUL 9-1

Comparație între momentele angulare presupuse de Bohr și valorile medii calculate de mecanica cuantică pentru atomul de hidrogen (în unități $h/2\pi$)

Număr cuantic		Moment angular	
Bohr	Mecanica cuantică	Bohr	Mecanica cuantică
$n = 1$	$l = 0$	1	0
$n = 2$	$l = 1$	2	1,41
$n = 3$	$l = 2$	3	2,45
$n = 4$	$l = 3$	4	3,46

5. Atomul lui Bohr nu oferă explicații care să permită înțelegerea cuantificării și a faptului că electronul care gravitează nu radiază energie. Bohr a făcut doar o presupunere.

Scanned with OKEN Scanner

Continuitatea modelului lui Bohr

Nu este surprinzător că atomul lui Bohr, parțial clasic, parțial mecano-cuantic, a influențat puternic concepția generală despre atomi în perioada de dezvoltare a mecanicii cuantice. Ecuația de undă a lui Schrödinger a fost propusă în 1926 și a fost dezvoltată prin cercetările efectuate în cursul anilor '30. Majoritatea savanților (desigur majoritatea chimiștilor) au găsit că este util să adopte atomul lui Bohr în cursul acestei perioade de încercări, ca o etapă pe „drumul cel drept", așteptînd să vadă ce succese și ce efecte va avea mecanica cuantică, mai abstractă. Aceasta le-a permis să beneficieze de acceptarea cuantificării proprietăților atomice fără să renunțe la imaginea planetară a atomului, intuitiv satisfăcătoare.

Ceea ce este surprinzător, este menținerea importanței atribuite atomului lui Bohr și în momentul de față, aproape trei decenii după ce devenise clar că modelul planetar nu este o reprezentare corectă a atomului. Este greu de argumentat că acest model ar fi util începătorului în studiul chimiei, ca o punte de legătură între imaginea sa planetară a atomului și o reprezentare mai corectă. *Începătorul nu are nici o bază anterioară studiului pentru a crede că atomul este planetar.* Nu putem justifica prezentarea atomului lui Bohr ca o introducere „naturală" în cuantificare deoarece modelul planetar nu include, „în mod natural", cuantificarea; o asemenea tratare cere ca noțiunea de cuantificare să fie impusă ca un element necesar, dar străin de model. De asemenea, modelul lui Bohr nu poate fi susținut nici prin faptul că explică foarte bine spectrul atomului de hidrogen căci vine în conflict cu prezicerile corecte ale unei alte teorii, care, și ea, explică spectrul atomului de hidrogen.

Desigur, rămîne avantajul tratării din punct de vedere „istoric". Acest exemplu oferă un bun prilej de a prezenta mersul progresului științific. Cu toate acestea, o mare parte din valoarea sa se pierde dacă exemplul trebuie prezentat fără detaliile matematice, începînd cu ecuațiile clasice și continuînd cu atomul lui Bohr și terminînd cu o expunere a postulatelor și ecuațiilor finale mecano-cuantice.

Am căutat totuși o cale de mijloc. Prezentăm dilema creată de prezicerile clasice (contopirea atomului nuclear) și diagrama discretă a nivelelor de energie ale atomului de hidrogen. Este scoasă apoi în evidență ipoteza valoroasă a lui Bohr, a stărilor staționare, arătînd avantajele sale cantitative în explicarea spectrului atomului de hidrogen. Trecem apoi imediat la o discuție a distribuției electronilor în atomul de hidrogen — discuție care este corectă în lumina mecanicii cuantice.

Astfel evităm cu grijă de a prezenta modelul planetar al lui Bohr pentru a nu crea elevului o primă impresie incorectă despre structura atomică. Primele impresii rămîn și este un real dezavantaj de a începe cu minciuna ușor accesibilă a modelului planetar, care, ulterior, trebuie substituită cu adevărul, mai dificil de înțeles, al mecanicii cuantice.

Mecanica cuantică și atomul de hidrogen

Un calcul clasic al mișcării particulelor cu sarcină oferă răspunsuri precise; el exprimă dependența de timp a energiilor potențiale, a energiilor cinetice și traiectoriilor fiecărei particule. Asemenea calcule clasice, deși detaliate, nu descriu corect proprietățile electronilor în cadrul atomilor.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvarea mecano-cuantică a unei asemenea probleme furnizează mai puține informații. Valorile pe care le prezice sînt totuși în concordanță cu experiența. Soluțiile mecano-cuantice nu ne spun tot ceea ce am vrea să știm despre atomi, dar putem avea încredere în tot ceea ce ne spun.

Vom discuta următoarele probleme, folosind minimul de detalii matematice:

1. Relația dintre mecanica clasică și mecanica cuantică.
2. Natura orbitalului mecano-cuantic.
3. Unele proprietăți ale orbitalilor atomului de hidrogen:
   (a) semnificația lui n, numărul cuantic principal;
   (b) dependența razei medii de Z (numărul atomic) și de n;
   (c) dependența energiei de Z și n.
4. Principiul lui Pauli și spinul electronului.

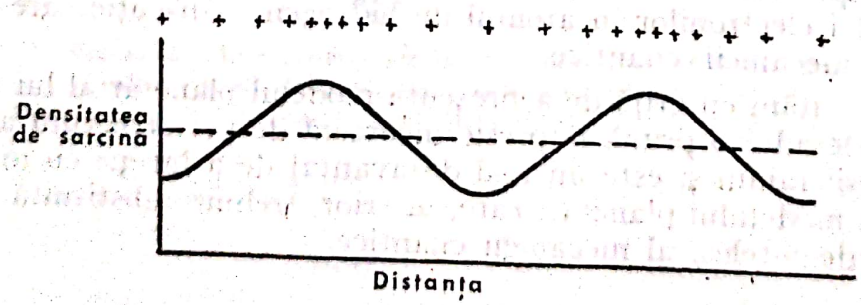
Ecuația de undă a lui Schrödinger și mecanica clasică

Vom prezenta mai întîi metoda prin care se obține o ecuație Schrödinger unidimensională. În acest mod se va elimina complexitatea introdusă de sistemul tridimensional și va permite, totuși, prezentarea raționamentului.

Ce se înțelege printr-o undă unidimensională? Vedem frecvent unde pe suprafața apei. Aceste unde sînt făcute prin oscilațiile periodice ale suprafeței pe direcție verticală. Oscilația se deplasează de-a lungul suprafeței și spunem că „undele se mișcă". Se poate considera o asemenea undă ca avînd trei dimensiuni. Într-un sens mai general, o undă poate fi orice oscilație periodică, nu neapărat o variație de înălțime. Putem imagina sarcina electrică variind într-un mod ritmic. Dacă o asemenea variație are loc de-a lungul unei sîrme subțiri, ar putea fi aproximată cu o undă unidimensională. Următorul șir de sarcini + ilustrează o „undă de sarcini" unidimensionale:

+ + + ++++ + + + + + + ++++ + + +

Un mod mai simplu de a arăta acest lucru este de a reprezenta densitatea de sarcină folosind o a doua dimensiune. Sarcina continuă să varieze doar de-a lungul unei dimensiuni, dar reprezentarea noastră folosește două dimensiuni.



În mecanica cuantică, o undă care se deplasează de-a lungul direcției x se reprezintă printr-o ecuație dedusă pentru un arc în vibrație.

$$\psi = A \sin \frac{2\pi x}{\lambda}$$

Scanned with OKEN Scanner

Lungimea de undă este λ, A este o constantă, amplitudinea maximă, iar x este distanța de la origine pe direcția x. Simbolul ψ (*psi*) este amplitudinea la distanța x. Deși conține toate informațiile disponibile pe care le poate furniza modelul pe care îl utilizăm, ecuația nu corespunde nemijlocit unei cantități fizice. Vom vedea mai departe că ψ^2 ne spune ceva despre probabilitatea de a găsi un electron într-o regiune dată a spațiului.

O ecuație mai generală pentru o undă va conține un termen în cosinus. El este omis aici, deoarece nu corespunde cu condițiile limită pe care le vom pune eventual problemei și se va reduce atunci. Reluînd ecuația (1) avem:

$$\lambda = h/mv$$

dar mv este totodată momentul p, așa că

$$\lambda = h/p$$

și ecuația de undă devine

$$\psi = A \sin \frac{2\pi p x}{h} \tag{2}$$

Ecuația (2) descrie mișcarea undei și include momentul. Dacă ar fi să o aplicăm la un atom, trebuie să fim siguri că include ideea de conservare a energiei. Legile clasice ale mișcării se bazează pe această noțiune:

energia cinetică + energia potențială = energia totală

Folosind simboluri, rezultă:

$$E_c + E_p = E$$

Pe E_c o putem substitui cu $1/2\ mv^2$, dar deoarece ecuația de undă este scrisă în funcție de p, este bine să exprimăm pe E_c în același mod:

$$E_c = \frac{mv^2}{2} = \frac{m^2v^2}{2m} = p^2/2m$$

Înlocuind cu V energia potențială, obținem:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V \tag{3}$$

Înmulțind ecuația (3) cu ψ, egalitatea nu se schimbă:

$$E\psi = \frac{p^2}{2m}\psi + V\psi \tag{4}$$

Într-adevăr, se combină astfel descrierea de undă a ecuației (2) cu descrierea conservării energiei a ecuației (3). Pentru a completa transformarea în forma mecano-cuantică, trebuie să-l înlocuim pe p^2 cu echivalentul său din expresia (2). Ceea ce urmează a fost găsit empiric ca o rezolvare rațională și care poate fi utilizată.

Scanned with OKEN Scanner

Nu putem rezolva direct pe (2) în raport cu p, dar observați ce se întîmplă dacă diferențiem. Reamintiți-vă că:

$$\frac{d}{dx}(\sin ux) = u(\cos ux)$$

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{2\pi p}{h}\left[A\cos\frac{2\pi px}{h}\right]$$

Tot nu putem extrage convenabil pe p. O a doua diferențiere va simplifica lucrurile. Observați că:

$$\frac{d}{dx}(\cos ux) = -u(\sin ux)$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2p^2}{h^2}\left[A\sin\frac{2\pi px}{h}\right] = \frac{-4\pi^2p^2\psi}{h^2}$$

Rezolvînd și folosind ecuația (2), se obține

$$p^2\psi = \frac{-h^2}{4\pi^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}$$

Introducînd aceasta în ecuația (4), rezultă:

$$E\psi = \frac{1}{2m}\left(\frac{-h^2}{4\pi^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\right) + V\psi \qquad (5)$$

Comparînd cu ecuația (4), vedem că pentru a include noțiunea de conservare a energiei, s-a făcut o substituție. În locul lui p^2 din ecuația (4) avem acum termenul

$$\frac{-h^2}{4\pi^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}$$

Prima parte a acestui termen este o constantă, iar a doua parte $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ se numește *operator*. Un operator este doar o indicație de efectuare a unei operații matematice. De fapt, acesta nu este mult diferit de alți operatori pe care îi cunoașteți: $+$, $\times$, $:$, $-$. Acest operator ne spune că trebuie să diferențiem de două ori.

Ecuația (5) ne arată un procedeu general de formulare a ecuației lui Schrödinger *printr-o metodă simplă*, în trei etape. Mai întîi, scrieți expresia clasică a energiei totale; oriunde apare momentul înlocuiți-l cu o derivată (înmulțită cu o constantă). În al doilea rînd, lăsați energia potențială neschimbată. În al treilea rînd, înmulțiți ambele părți ale ecuației cu funcția de undă, ψ.

De exemplu, să deducem ecuația lui Schrödinger pentru atomul de hidrogen, aplicînd această metodă. Conform legilor clasice ale mișcării, termenul exprimînd energia cinetică este:

$$E_c = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

Scanned with OKEN Scanner

Conform legii lui Coulomb, termenul de energie potențială este:

$$E_p = \frac{\text{(sarcina electronului) (sarcina protonului)}}{\text{distanța dintre electron și proton}}$$

Pentru a simplifica problema, să presupunem că protonul se găsește chiar în originea sistemului nostru de coordonate. Totodată, faceți și înlocuirea momentului, ca mai sus. Vedeți ecuația (3). Se obține așadar:

$$E_c = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

$$E_p = -e^2/\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

Combinînd aceste ecuații, rezultă:

$$E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - e^2/\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \qquad (6a)$$

Aplicînd acum metoda în trei etape, se obține:

$$E\psi = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) - \left(\frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}\right)\psi \qquad (6b)$$

Această ecuație corelează energia totală (E) a sistemului (un electron și un proton) cu pozițiile, masele și sarcinile părților componente.

Rezolvarea ecuației lui Schrödinger

Începem la fel, cu cazul unei singure dimensiuni. Pentru a avea un exemplu specific, să definim un cîmp potențial în cadrul căruia se mișcă particula. Este suficient să considerăm un cîmp foarte simplu, care va avea și avantajul unei rezolvări simple. Pentru x mai mic decît zero, potențialul va fi infinit. Aceasta înseamnă că particula va trebui să capete energie infinită pentru a pătrunde în această zonă. Din poziția zero pe axa x, pînă la distanța L, potențialul este zero. Aceasta înseamnă că nu există nici o opoziție ca particula să se găsească în această zonă. Dincolo de L, cîmpul este de asemenea infinit. Se spune că particula este reținută de un potențial bine definit, sau că se află într-o cutie unidimensională.

Prin metodele uzuale de rezolvare a ecuațiilor diferențiale, soluția ecuației (5) este:

$$\psi = A \sin\frac{2\pi px}{h} + B\cos\frac{2\pi px}{h}$$

Pentru a demonstra că expresia de mai sus reprezintă într-adevăr o soluție, diferențiați-o de două ori și înlocuiți-o în ecuația (5). Veți obține ecuația (3), demonstrînd că ψ este corect.

În acest cîmp potențial însă, $V = 0$, astfel încît din ecuația (3)

$$E = p^2/2m$$

rezultă

$$p = \sqrt{2mE}$$

Reintroducînd această valoare în expresia lui ψ, se obține:

$$\psi = A \sin \frac{2\pi x}{h} \sqrt{2mE} + B \cos \frac{2\pi x}{h} \sqrt{2mE} \tag{7}$$

Pînă acum nu am limitat soluțiile ecuației (7) la nici o valoare particulară pentru ψ. Introducem acum condițiile limită. Adică, obligăm ecuația de undă să dea valorile corecte ale amplitudinii la marginile cutiei. Cu alte cuvinte, deoarece amplitudinea undei este zero în afara zonei cuprinse între 0 și L, trebuie să facem ca amplitudinea să fie zero la marginile zonei:

$$\psi = 0 \text{ la } x = 0 \text{ și la } x = L$$

Aceasta este o afirmație care pare logică și care necesită calcule matematice complicate pentru a o putea dovedi. Acest lucru s-a realizat și îl vom accepta fără a intra în detalii. Cînd $x = 0$ și $\psi = 0$, ecuația (7) devine:

$$0 = A \sin 0 + B \cos 0$$

Cos de 0 radiani este 1, însă termenul $B \cos 0$ trebuie să fie zero, altfel ψ nu va satisface valorile limită zero. Așadar B este zero și termenul în cos se elimină. Ecuația (7) se reduce la:

$$\psi = A \sin \frac{2\pi x}{h} \sqrt{2mE} \tag{8}$$

care continuă să fie o soluție a ecuației (5).

Să trecem acum la cealaltă limită a zonei de potențial zero, $x = L$ și $\psi = 0$.

$$0 = A \sin \frac{2\pi L}{h} \sqrt{2mE}$$

Pentru ca termenul în sin să fie zero și, deci, afirmația să fie corectă, unghiul trebuie să fie 0°, 180°, ..., n grade. Astfel, putem scrie

$$\frac{2\pi L}{h} \sqrt{2mE} = n\pi \tag{9}$$

Această ecuație este etapa în care se introduce un număr cuantic, n. Sînt permise doar anumite valori ale lui n. Acesta trebuie să fie un număr întreg. Poate fi pozitiv sau negativ. Cele două serii dau însă aceleași valori ale lui ψ, și, deci, un singur set de valori este necesar. Se folosesc numerele întregi pozitive. El nu poate să fie zero, deoarece această valoare ar da pe ψ egal cu zero în oricare punct al cutiei, ceea ce ar însemna că particula nu se găsește în acea zonă. Cîmpul potențial obligă particula să se găsească undeva în cutie.

Împărțind ecuația (9) cu L rezultă:

$$\frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE} = \frac{n\pi}{L}$$

iar înlocuind în ecuația (8) se obțin valori acceptabile ale lui ψ (numite de obicei *funcții proprii*).

$$\psi_n = A \sin \frac{n\pi x}{L} \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{10}$$

Scanned with OKEN Scanner

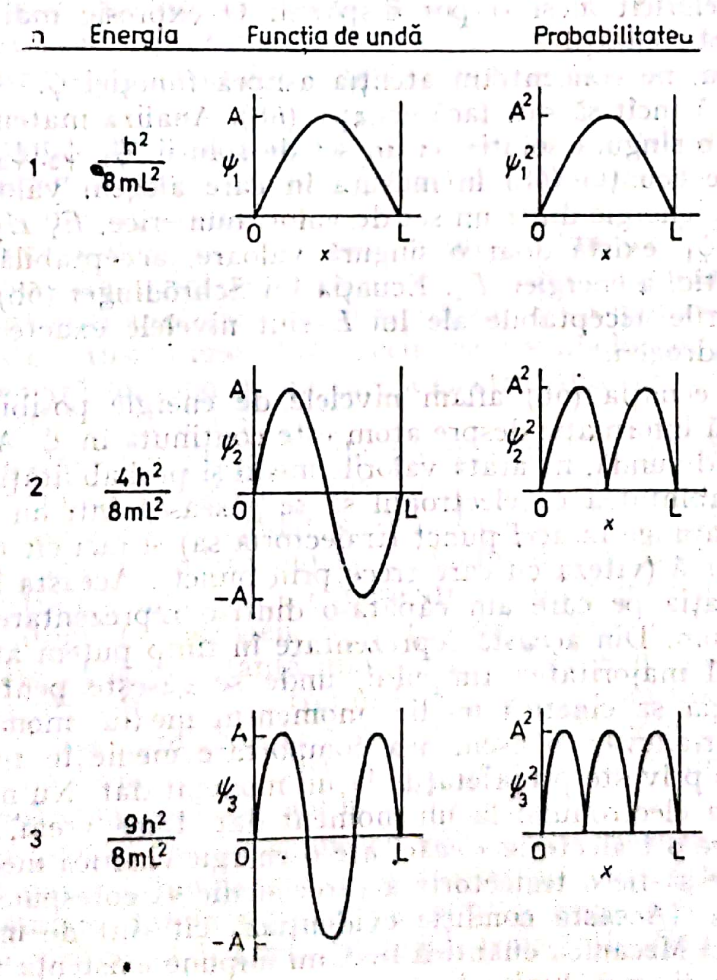
Înlocuind ecuația (10) în ecuația (8) găsim valorile energiei (*valori proprii*), și anume:

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8mL^2} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

Una din axiomele mecanicii cuantice este că ψ^2 pentru un anumit punct reprezintă probabilitatea de a găsi particula în acel punct. Este ușor de văzut că ψ nu poate reprezenta această probabilitate, deoarece el este deseori negativ în anumite regiuni din spațiu. Deoarece probabilitatea ca particula să se găsească undeva în cutie trebuie să fie unu, putem găsi valoarea lui A din ecuația (8).

$$\int_0^L \psi_n^2\, dx = 1 = A^2 \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L}\, dx$$

Rezultatul pentru acest caz unidimensional este $A = \sqrt{\frac{2}{L}}$. Putem calcula acum pentru diversele funcții proprii, iar primele trei valori, împreună cu reprezentările lui ψ^2, sînt date mai jos.



În stînga sînt reprezentările funcțiilor de undă. În dreapta sînt distribuțiile probabilităților. Ele corespund orbitalilor unidimensionali ai acestei particule. Cînd particula se găsește pe nivelul de energie cel mai scăzut, E_1,

este probabil ca ea să se afle în centrul regiunii $0 \leqslant x \leqslant L$. Pe al doilea nivel de energie s-ar putea să nu se găsească deloc. Mai degrabă se găseşte cel mai des aproape de $x = 1/4$ sau $3/4$.

Atomul de hidrogen

Acelaşi mod general de raţionament, aplicat la trei dimensiuni permite rezolvarea formei generale a ecuaţiei lui Schrödinger. Deoarece cîmpul potenţial trebuie să fie delimitat pe trei dimensiuni, se introduc trei numere cuantice. Ele se notează n, l şi m.

Partea cea mai grea s-a făcut. Putem compara acum ecuaţia clasică (6a) cu ecuaţia mecano-cuantică (6b). În primul rînd, constatăm că termenul de energie potenţială, $-e^2/\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, apare în ambele ecuaţii. Acest termen ne arată că interacţiunea electrostatică electron-proton nu este diferită în atomul mecano-cuantic faţă de atomul clasic. Mai precis, electronul nu a fost vaporizat (spulberat) într-un nor de sarcină. Contribuţia energiei potenţiale în orice moment este aceea a unui electron punctiform interacţionînd cu un proton punctiform aşezaţi la o anumită distanţă bine definită, $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$. Aceasta arată că termenii „nor de electroni" şi „nor de sarcini" sînt nefericit aleşi şi pot dispărea. O expresie mai potrivită este „distribuţia probabilităţii"*.

După aceea, ne concentrăm atenţia asupra funcţiei ψ. Această funcţie este astfel aleasă încît să satisfacă ecuaţia (6b). Analiza matematică arată că nu există doar o singură soluţie, ci un set de soluţii, ψ_1, ψ_2, ψ_3, ..., şi fiecare soluţie satisface ecuaţia (6b) în măsura în care alegem valoarea corectă a parametrului de energie dintr-un set de valori numerice, E_1, E_2, E_3, ... Pentru fiecare soluţie ψ_1 există doar o singură valoare, acceptabilă din punct de vedere matematic, a energiei, E_1. Ecuaţia lui Schrödinger (6b) ne interesează pentru că valorile acceptabile ale lui E sînt nivelele exacte de energie ale atomului de hidrogen.

Rezolvînd ecuaţia (6b) aflăm nivelele de energie posibile din valorile lui E. Orice altă informaţie despre atom este conţinută în ψ. Această funcţie, numită funcţie de undă, ne arată valorile medii şi probabilităţile. Ea ne arată care este probabilitatea ca electronul să se găsească într-un anumit punct, dar nu şi cum ajunge în acel punct (traiectoria sa) şi nici cît timp va rămîne în zona respectivă (viteza cu care trece prin punct). Aceasta înseamnă că ψ conţine informaţia pe care am căpăta-o dintr-o reprezentare în funcţie de timp a unui atom. Din această reprezentare în timp putem afla unde îşi petrece electronul majoritatea timpului, unde se găseşte pentru scurt timp, care sînt energia sa cinetică medie, momentul mediu, momentul de dipol mediu etc. Într-adevăr, o asemenea comportare medie în timp este foarte vagă în ceea ce priveşte proprietăţile la un moment dat. Nu ne dă informaţii despre mişcarea electronului la un moment dat. Dacă vrem, putem postula că electronul are o traiectorie — căci are o energie cinetică medie — dar dacă o facem trebuie să fie o traiectorie a cărei medie să corespundă cu media în timp cunoscută. (Această condiţie evidenţiază cît sînt de improprii traiectoriile lui Bohr.) Mecanica cuantică însă nu impune existenţa unei traiectorii. Dimpotrivă, ea fixează limite în ceea ce ştim despre mişcarea electronilor

* Chiar şi modelele spaţiale ale unui atom pot fi interpretate greşit deoarece sugerează (incorect) că electronul este oriunde în atom, în acelaşi moment.

Scanned with OKEN Scanner

prin principiul de incertitudine. În ceea ce privește mecanica cuantică (și pe ψ) nu este nevoie să discutăm traiectoria electronilor în atom, deoarece, după cum știm pînă acum, ea nu poate fi pusă în evidență.

Așadar, funcția de undă, ψ, descrie distribuția probabilității existenței unui electron în spațiu*. O asemenea distribuție a probabilității se numește *orbital*.

Natura unui orbital mecano-cuantic

Evoluția gîndirii, în ceea ce privește un anumit fenomen fizic, este uneori exprimată prin terminologie. Acest lucru este adevărat mai ales în cazul structurii atomice. Nivelele de energie ale atomului de hidrogen, de exemplu, sînt notate s, p, d, f etc. Aceste litere nu mai sînt considerate în prezent ca prescurtări, dar de fapt ele sînt niște prescurtări. Inițial, simbolurile clasifică cu o linie spectrală atomică după aspectul său în spectrul înregistrat: s înseamnă ascuțit (*sharp* în engleză) și d însemna difuz. Simbolul p însemna „principal", reflectînd părerea, pe atunci curentă, că aceste linii ar avea o semnificație specială. Cînd s-a propus atomul Bohr, a devenit clar că aceste linii corespundeau tranzițiilor dintre două stări de energie ale atomului. Corelările dintre liniile spectrale și nivelele de energie ale atomului de hidrogen au dus la transferul natural al acestor simboluri pentru nivelele de energie Bohr**.

În acea vreme, modelul planetar al atomului și-a pus amprenta definitivă asupra nomenclaturii atomice. Traiectoria electronului din atomul lui Bohr s-a numit, firește, orbită.

Pe măsură ce se dezvolta mecanica cuantică, funcția ψ a înlocuit traiectoria lui Bohr în caracterizarea poziției electronului. Termenul orbital a fost transferat distribuției probabilității definită de ψ. Nepotrivirea etimologică a termenului este totuși și mai gravă decît cea a simbolurilor s, p și d. Cuvîntul orbital sugerează un mod de mișcare a electronului care este în contradicție cu semnificația reală a lui ψ.

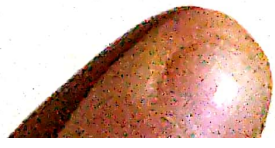
De fapt, ψ prezice proprietățile atomice medii în timp — momentul mediu al electronului, energia cinetică medie a electronului, distanța medie electron-proton, momentul angular mediu. În plus, dă informații de probabilitate asupra poziției electronului la un moment dat. De exemplu, prezice că, dacă se efectuează mai multe experiențe separate pentru a localiza electronul într-un atom de hidrogen, 90% din experiențe vor plasa electronul într-un punct așezat la o distanță mai mică de 1,42 Å de proton. Mai mult, 90% din experiențe vor găsi electronul la o distanță mai mare de 0,29 Å de proton. Raza cea mai probabilă la care s-ar găsi electronul este 0,53 Å (raza primei orbite a lui Bohr!), dar există totuși probabilitatea de 2% ca electronul să se găsească chiar la 0,1 Å sau la 2,24 Å de proton.

Funcția de undă ψ *nu* ne spune cu certitudine că electronul se va afla într-un anumit punct la un anumit moment. Și nici nu afirmă că electronul se mișcă din punctul dat în punctul vecin pe o traiectorie definită. Pur și simplu nu se fac nici un fel de afirmații despre traiectorie. Ce s-ar putea așadar

---

* Mai exact, probabilitatea de a găsi electronul într-un element de volum, dV, este dată de $\psi^2 dV$, în măsura în care ψ a fost normalizat — adică înmulțit cu o constantă astfel încît probabilitatea totală pe întregul spațiu să fie egală cu unitatea: $\int \psi^2 dV = 1$.

** Orbitalii superiori sînt notați f (fundamental), g, h, ... în ordine alfabetică. Litera e a fost sărită datorită celorlalte utilizări ale sale ca simbol.



spune despre traiectorie? Poate că este cel mai bine să o neglijăm, insistînd pe faptul că mecanica cuantică ne spune în schimb care este probabilitatea ca electronul să ocupe spațiul din jurul protonului. Nu se pune problema că distribuția probabilităților ar fi o noțiune cu semnificații adînci în mecanica cuantică. Rămîne de văzut dacă noțiunea de traiectorie este realmente necesară la scară atomică. Se poate considera chiar că noțiunea de traiectorie este mai curînd un anacronism care mai persistă încă, deși ne-am obișnuit să gîndim la cele două aspecte ale mecanicii cuantice, energia cinetică și momentul angular, fără să mai implicăm și traiectoria.

Funcția ψ se numește funcție de undă. Pătratul său stabilește distribuția probabilității spațiale, care se numește orbital. Această funcție este definită prin numere întregi, numite numere cuantice. Fiecare set posibil de numere cuantice definește o distribuție a probabilității, deci un orbital.

Semnificația numerelor cuantice ale atomului de hidrogen

Funcțiile de undă ale atomului de hidrogen sînt caracterizate prin patru numere cuantice, n, l, m și s. Primele trei provin din condițiile limită impuse, așa cum s-a discutat mai înainte. Cel de al patrulea, s, s-a introdus pentru a explica comportarea electronilor în cîmpuri magnetice. Tabelul indică denumirile, valorile și semnificația generală a numerelor cuantice.

Numerele cuantice

Simbol	Denumire	Valori	Semnificație
n	principal	$1, 2, 3, \ldots, n$	definește mărimea orbitalului și valoarea energiei. Valori mari ale lui n înseamnă distanțe medii mai mari între electron și nucleu și energii mai ridicate (mai pozitive)
l	moment angular	$0, 1, 2, \ldots, n-1$	definește forma orbitalului $l = 0$ orbital s, sferic $l = 1$ orbital p, bilobat $l = 2$ orbital d, tetralobat $l = 3$, orbital f, complex
m	magnetic	$-l, \ldots, 0, \ldots, +l$	definește orientarea orbitalilor într-un cîmp magnetic
s	spin	$-1/2, +1/2$	definește orientarea electronului într-un cîmp magnetic

Un orbital este caracterizat complet cînd sînt specificate numerele cuantice n, l și m. Conform principiului lui Pauli, doar doi electroni pot ocupa același orbital. Putem adăuga acum că acești doi electroni trebuie să aibă valori diferite ale lui s. Deci, principiul lui Pauli poate fi reformulat sub forma: „Doi electroni nu pot avea aceleași valori ale tuturor celor patru numere cuantice, n, l, m și s".

Unii elevi ar putea să se mire cum pot fi caracterizate aceste distribuții complicate ale probabilității prin numere întregi atît de simple. Un model corespunzător și semnificativ poate fi bazat pe un arc care vibrează fixat la ambele capete. La frecvențe mici de vibrație se observă un ventru sau un

Scanned with OKEN Scanner

antinod. Pe măsură ce creşte frecvenţa vibraţiilor apare la centru un nod şi se formează două ventre. La frecvenţe din ce în ce mai mari, apar trei, apoi patru antinoduri. Cel mai natural mod de a diferenţia aceste mişcări de vibraţie constă în reprezentarea numărului de noduri sau antinoduri printr-un număr întreg. Numărul întreg este analog cu un număr cuantic.

Aceasta este semnificaţia valorilor întregi pe care le ia n, numărul cuantic principal, care arată numărul de suprafeţe nodale — suprafeţe pe care probabilitatea de a găsi electronul devine zero. La $n = 1$ există doar o singură suprafaţă nodală, iar această suprafaţă se află la infinit. La $n = 2$, există două suprafeţe nodale, una în plus faţă de nodul plasat la infinit. Orbitalul $2s$ are o simetrie sferică, dar există o valoare finită a lui r la care probabilitatea devine zero. La hidrogen, acest lucru se produce la $r = 1{,}06$ Å. Faptul că $\psi = 0$ la $r = 1{,}06$ Å înseamnă că electronul nu va fi niciodată găsit la această distanţă. Orbitalii $2p$ au de asemenea două noduri, un nod în plus faţă de cel de la infinit. Reprezentarea orbitalilor $2p$, Figura 9-8 (p. 167 din Manual), arată că această suprafaţă nodală poate fi luată ca unul din planurile definite de perechea de axe. La orbitalul $2p_x$ este planul yz, la orbitalul $2p_y$, este planul xz. La orbitalii $2p$, nodurile nu sînt stabilite doar de r, cu excepţia celui de la infinit.

În general orbitalii ns au simetrie sferică şi n valori diferite ale lui r la care funcţia de undă devine zero (incluzînd pe cea de la infinit). La orbitalii np, una din aceste suprafeţe nodale r dispare şi este înlocuită cu unul din nodurile plane ale axelor de coordonate. La orbitalii nd, două din suprafeţele nodale r au dispărut şi sînt înlocuite cu două noduri mai complicate („angulare").

Legătura dintre numărul de suprafeţe nodale şi n poate fi lămurită printr-un model palpabil, arcul care vibrează. Această corelare poate furniza o imagine satisfăcătoare faţă de caracterul abstract al ecuaţiei lui Schrödinger, funcţia de undă şi distribuţia probabilităţii.

Orbitalii atomului de hidrogen

Problema atomului de hidrogen ar fi mai bine denumită problema atomului monoelectronic sau hidrogenoid. Denumirea este aplicabilă oricărei probleme cu două corpuri, implicînd un nucleu cu sarcină Z şi un singur electron. Aşadar, două proprietăţi importante ale orbitalilor, energia şi distanţa medie electron—proton, depind atît de Z, cît şi de numerele cuantice. O mare parte din ceea ce ştim cu privire la periodicitatea chimică se bazează pe aceste interdependenţe.

Energia atomului hidrogenoid depinde de Z şi de numărul cuantic principal, n, dar nu şi de numerele cuantice l şi m:

$$E = -R\frac{Z^2}{n^2} \qquad (11)$$

$$R = -313{,}6 \text{ kcal/mol}$$

Distanţa medie electron-proton sau raza medie depinde de Z şi de două numere cuantice, n şi l:

$$r_{n,l} = 0{,}529\frac{n^2}{Z}\left[\frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2}\right] \qquad (12)$$

$r_{n,l}$ fiind dat în Ångstromi.

Scanned with OKEN Scanner

Principiul lui Pauli și spinul electronului

Principiul lui Pauli poate fi enunțat în diverse moduri, care de care mai sofisticat. Enunțul relativ simplu dat în Manual, „un orbital poate fi ocupat de cel mult doi electroni", oferă un avantaj real ca formulare introductivă. Enunțul scoate în evidență baza empirică a principiului și arată cea mai importantă dovadă de care are nevoie — Tabelul Periodic. Nu folosim un enunț bazat pe numerele cuantice (doi electroni nu pot avea aceeași valoare a tuturor celor patru numere cuantice). Această definiție are unele dezavantaje mai subtile. Este enunțată în termeni abstracți și sugerează în mod incorect că principiul lui Pauli s-ar deduce din mecanica cuantică. Problema cu mai mulți electroni, așa cum este ea formulată în mecanica cuantică, *nu* duce la principiul lui Pauli. El trebuie adăugat ca un principiu empiric, bazat pe Tabelul Periodic și pe dovezile spectroscopice. Mai mult, trebuie adăugat numărul cuantic de spin al electronului — altă noțiune nouă, care mărește complexitatea, fără a contribui la o înțelegere mai clară a principiului lui Pauli.

Un alt enunț uzual al principiului lui Pauli este: „Un orbital poate fi ocupat de maximum doi electroni, iar acești doi electroni trebuie să aibă spini opuși". Din nou, trebuie definită noțiunea de spin al electronului și, deci, atenția este îndreptată asupra faptului că doi electroni cu același spin nu pot ocupa același orbital, pe cînd cei cu spini opuși, pot ocupa același orbital. În plus, interacțiunea dintre cei doi electroni pare să aibă puțin de-a face cu principiul lui Pauli. Calculul acestei interacțiuni arată că ea este perfect neglijabilă.

Un enunț mecano-cuantic al principiului lui Pauli este: „Funcția de undă a unui atom cu mai mulți electroni trebuie să fie antisimetrică în raport cu schimbarea coordonatelor oricăror doi electroni". Acest enunț vrea să spună că funcția de undă este schimbată cu un factor —1, cînd coordonatele a doi electroni sînt schimbate între ele. Această proprietate matematică nu este impusă de mecanica cuantică. Ea este o limitare empirică impusă funcției de undă pentru a corobora faptele experimentale menționate înainte.

Principiul lui Pauli are un caracter fundamental. Observațiile experimentale au arătat, cu mulți ani în urmă, că este corect, dar nu a apărut încă nici o explicație. În acest sens, acest principiu important, chiar în formularea sa cea mai abstractă, este complet empiric. Lămuriți această lipsă de explicație — nu va dăuna principiului, ci va reprezenta o provocare. Desigur că într-o zi va apărea o explicație, poate chiar de la generația pe care o educați dumneavoastră.

RĂSPUNSURI LA EXERCIȚII ȘI PROBLEME

Exercițiul 9-1

Enumerați toate modificările posibile ale acestei scări. Enumerați-le sistematic. De exemplu, pentru modificările care pleacă de la nivelul 1, scrieți $1 \longrightarrow 2$, $1 \longrightarrow 3$, $1 \longrightarrow 4$ și $1 \longrightarrow 5$. La modificările care se sfîrșesc la nivelul 1, scrieți $5 \longrightarrow 1$, $4 \longrightarrow 1$, $3 \longrightarrow 1$ și $2 \longrightarrow 1$. În dreptul fiecărei modificări indicați și mărimea acesteia. Repetați procedeul pentru nivelele 2, 3 și 4.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Sărituri	Mărime	Sărituri	Mărime	Sărituri	Mărime	Sărituri	Mărime
$1 \rightleftharpoons 2$	1	$2 \rightleftharpoons 3$	1	$3 \rightleftharpoons 4$	1	$4 \rightleftharpoons 5$	1
$1 \rightleftharpoons 3$	2	$2 \rightleftharpoons 4$	2	$3 \rightleftharpoons 5$	2		
$1 \rightleftharpoons 4$	3	$2 \rightleftharpoons 5$	3				
$1 \rightleftharpoons 5$	4						

Exercițiul 9-2

Presupuneți că electronii trec din stările superioare de energie la cea notată cu nr. 2. Folosiți valorile energiei din tabelul 9-1 pentru a întocmi o listă cu modificările de energie care au loc. Comparați lista pe care ați făcut-o cu liniile spectrale Balmer din Exercițiul 8-1, p. 144.

Răspuns

Salturi	Energii, kcal/mol	Diferență, kcal/mol
$3 \longrightarrow 2$	278,8 — 235,2	43,6
$4 \longrightarrow 2$	294,0 — 235,2	58,8
$5 \longrightarrow 2$	301,1 — 235,2	65,9
$6 \longrightarrow 2$	304,9 — 235,2	69,7
$7 \longrightarrow 2$	307,2 — 235,2	72,0
$8 \longrightarrow 2$	308,7 — 235,2	73,5

Exercițiul 9-3

Scrieți configurațiile electronice ale aluminiului și borului. Cum se înrudesc ele cu configurația galiului?

Răspuns

Al	$1s^2$	$2s^22p^6$		$3s^23p$
B	$1s^2$			$2s^22p$
Ga	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^63d^{10}$	$4s^24p$

Cele trei elemente și configurațiile lor electronice sînt corelate, avînd trei electroni în orbitalii de valență (ultima coloană de mai sus).

Problema 1

Folosiți diagrama nivelelor de energie din Figura 9-4 pentru a calcula energia necesară pentru a face să sară electronul unui atom de hidrogen de pe nivelul $n = 1$ pe fiecare din nivelele superioare de energie. Comparați aceste energii cu liniile spectrale din Figura de la p. 144.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

În general, energia necesară pentru a provoca orice fel de modificare este:

$$\begin{pmatrix}\text{energia}\\ \text{necesară}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{energia}\\ \text{stării finale}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{energia}\\ \text{stării inițiale}\end{pmatrix}$$

Folosind această expresie, țineți seama de semne. Dacă semnele negative îi încurcă pe unii elevi, se poate folosi următorul sistem:

nivelul	$\begin{pmatrix}\text{energia}\\ \text{stării finale}\end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix}\text{energia}\\ \text{stării inițiale}\end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix}\text{energia}\\ \text{necesară}\end{pmatrix}$
$1 \longrightarrow 2$	(—78,4)	—	(—313,6)	=	235,2
$1 \longrightarrow 3$	(—34,8)	—	(—313,6)	=	278,8
$1 \longrightarrow 4$	(—19,6)	—	(—313,6)	=	294,0
$1 \longrightarrow 5$	(—12,5)	—	(—313,6)	=	301,1
$1 \longrightarrow 6$	(— 8,7)	—	(—313,6)	=	304,9
$1 \longrightarrow 7$	(— 6,4)	—	(—313,6)	=	307,2
$1 \longrightarrow 8$	(— 4,9)	—	(—313,6)	=	308,7

Modificările corespund primelor șapte linii din regiunea ultravioletă a spectrului atomului de hidrogen. În cadrul discuției, demonstrați că se poate folosi oricare din scările de energie din partea stîngă sau dreaptă a Figurii 9-4 din Manual.

Problema 2

Repetați problema 9-1, folosind nivelul $n = 2$ ca nivel de bază.

Răspuns

$2 \longrightarrow 3$ $(-34{,}8) - (-78{,}4) = 43{,}6$
$2 \longrightarrow 4$ $(-19{,}6) - (-78{,}4) = 58{,}8$
$2 \longrightarrow 5$ $(-12{,}5) - (-78{,}4) = 65{,}9$
$2 \longrightarrow 6$ $(-\ 8{,}7) - (-78{,}4) = 69{,}7$
$2 \longrightarrow 7$ $(-\ 6{,}4) - (-78{,}4) = 72{,}0$
$2 \longrightarrow 8$ $(-\ 4{,}9) - (-78{,}4) = 73{,}5$

Problema 3

Determinați valorile E_n ale unui atom de hidrogen pentru $n = 1, 2, 3, 4$, folosind relația $E_n = -313{,}6/n^2$

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

$$E_n = -\frac{313,6}{n^2}$$

La fiecare E_n corespund n^2 orbitali.

n	E_n	n^2
1	—313,6	1
2	— 78,4	4
3	— 34,8	9
4	— 19,6	16

Problema 4

Prima energie de ionizare a litiului este 124 kcal/mol. Determinați frecvența unei linii posibile din spectrul de emisie al litiului. În ce regiune a spectrului va apărea linia? $E = h\nu$, $h = 9,52 \times 10^{-14}$ kcal·s/mol. Referiți-vă la figura de la p. 143.

Răspuns

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{124 \text{ kcal/mol}}{9,52 \times 10^{-14} \text{ kcal} \cdot \text{s/mol}} = 1,30 \times 10^{15} \text{ cicli/s}$$

Această linie va apărea în regiunea ultravioletă a spectrului.

Problema 5

Conform descrierii mecanic-cuantice a orbitalului 1*s* al atomului de hidrogen, ce relație există între suprafața unei sfere centrate în jurul nucleului și localizarea unui electron?

Răspuns

Această întrebare se referă la oricare orbital *s*. Oricare suprafață reprezintă poziția avînd o probabilitate egală de a fi ocupată de un electron. Convingeți-vă că elevul își dă seama că probabilitatea este diferită la suprafețele sferice cu raze diferite.

Problema 6

Ce trebuie făcut cu un electron 2*s* pentru a-l transforma într-un electron 3*s*? Ce se întîmplă cînd un electron 3*s* devine un electron 2*s*?

Răspuns

Dacă un electron 2*s* trebuie transformat într-un electron 3*s*, trebuie să i se furnizeze energie. Pentru a deveni un electron 2*s*, electronul 3*s* trebuie

Scanned with OKEN Scanner

să piardă energie. Acest lucru se poate întîmpla dacă se emite lumină sau transformînd energia în căldură, prin ciocnire.

Problema 7

Descrierea mecanic-cuantică a orbitalului 1*s* este similară, în anumite limite, cu o descriere a găurilor dintr-un panou de tragere foarte uzat. De exemplu, „densitatea" găurilor din panou este constantă în tot spațiul cuprins într-un cerc avînd originea în centrul țintei, „densitatea" găurilor ajungînd zero doar la o distanță foarte mare de centrul țintei. Care sînt proprietățile corespunzătoare ale unui orbital 1*s*?

În lumina răspunsului dat, arătați caracteristicile eronate ale următoarelor modele ale unui atom de hidrogen (ambele au fost folosite înainte ca mecanica cuantică să demonstreze inexactitatea lor):

(a) O minge cu densitatea uniformă.

(b) Un atom de tip „sistem solar", cu electronul înconjurînd nucleul la o distanță fixă.

Răspuns

Cele două proprietăți ale „densității" găurilor din panoul de tragere sînt comparabile cu orbitalul 1*s* al atomului de hidrogen. Probabilitatea de a găsi un electron este constantă pe o suprafață sferică și corespunde cu „densitatea" găurilor dintr-un cerc. Mai mult, probabilitatea de a găsi un electron la o distanță dată scade la zero doar la distanță infinită, ca și „densitatea" găurilor din țintă.

Din aceste proprietăți se pot deduce caracteristicile eronate ale celor două modele.

(a) Mingea cu densitate uniformă are următoarele caracteristici eronate:

1. Distribuția probabilității electronului este aceeași, oriunde în volumul sferic al mingii.
2. Distribuția probabilității electronului ajunge la zero la o rază finită și este zero oriunde în afara acestei raze.
3. Ultima caracteristică menționată înseamnă că atomul este limitat.

(b) Atomul de tip „sistem solar" are următoarele caracteristici eronate:

1. Distribuția probabilității electronului este concentrată la o singură rază și este zero atît la raze mai mici, cît și la raze mai mari.
2. Caracteristica menționată înseamnă că atomul este limitat și că niciodată electronul nu se va apropia de nucleu.

Rețineți că elevul poate reprezenta atomul sub forma unuia din cele două modele. Primul este încurajat de modelele spațiale și cel mai evident defect este că atribuie atomului o suprafață limitată. Cel de al doilea model este încurajat de reprezentările atomilor făcute de obicei în reclame (și poate și la lecțiile din cursul inferior). Modelul de tip „sistem solar" plasează electronul într-un înveliș sferic, implicînd, de asemenea, niște limite și impunînd o traiectorie anumită a electronului, ambele în dezacord cu descrierea mecanocuantică și cu faptele experimentale (vezi *Discutarea principiilor de bază*). Cea mai bună aplicație a acestei probleme poate fi o discuție în clasă a caracteristicilor eronate ale modelelor atomului.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 8

Faceți un tabel care să cuprindă numerele cuantice principale (pînă la trei), tipurile de orbitali și numărul de orbitali din fiecare tip.

Răspuns

Numărul cuantic principal	Tipul de orbital	Numărul de orbitali
1	s	1
2	s	1
	p	3
3	s	1
	p	3
	d	5

Problema 9

Denumiți elementele care corespund fiecăreia din următoarele configurații electronice.

$1s^2$
$1s^2\ 2s^1$
$1s^2\ 2s^2 2p^1$
$1s^2\ 2s^2 2p^3$
$1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^2 3p^6\ 4s^1$

Răspuns

heliu $1s^2$
litiu $1s^2\ 2s^1$
bor $1s^2\ 2s^2 2p^1$
azot $1s^2\ 2s^2 2p^3$
potasiu $1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^2 3p^6\ 4s^1$

Problema 10

Considerați următoarele două populări cu electroni ale unor atomi neutri:

A. $1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^1$
B. $1s^2\ 2s^2 2p^6\ 6s^1$

Care din următoarele afirmații este FALSĂ?

(a) Pentru a transforma pe A în B este necesară energie.
(b) A reprezintă un atom de sodiu.
(c) A și B reprezintă elemente diferite.
(d) Este necesară mai puțină energie pentru a elimina un electron din B decît din A.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Punctul (c) este fals. B reprezintă un atom de sodiu excitat. Elevul va trebui să vadă că A și B conțin același număr de electroni și, deci, reprezintă același element.

Problema 11

Denumiți atomii a căror ocupare a orbitalilor de valență corespunde cu cele menționate mai jos. Presupuneți că toți orbitalii cu energie mai mică sînt completați, iar atomul se află în starea sa de energie minimă.

(a) $2s^1$
(b) $3p^4$
(c) $3s^1$
(d) $3p^6$
(e) $4p^1$
(f) $2p^1$
(g) $1s^2$
(h) $6s^1$
(i) $5p^5$

Răspuns

(a) Li
(b) S
(c) Na
(d) Ar
(e) Ga
(f) B
(g) He
(h) Cs
(i) I

Problema 12

Scrieți cum se completează orbitalii elementelor indicate. Referiți-vă la diagrama orbitalilor, Figura 9-9.

(a) element cu număr atomic 9
(b) element cu număr atomic 13
(c) element cu număr atomic 20
(d) element cu număr atomic 7

Răspuns

(a) $1s^2\ \ 2s^2 2p^5$
(b) $1s^2\ \ 2s^2 2p^6\ \ 3s^2 3p^1$
(c) $1s^2\ \ 2s^2 2p^6\ \ 3s^2 3p^6\ \ 4s^2$
(d) $1s^2\ \ 2s^2 2p^3$

Problema 13

Configurația electronică a litiului este $1s^2\ 2s^1$, iar a beriliului este $1s^2\ 2s^2$. Fără să vă raportați la Figurile 9-16 și 9-17, evaluați energiile aproximative de ionizare pentru a elimina mai întîi un electron, apoi un al doilea electron. Explicați evaluarea făcută.

Răspuns

Prima energie de ionizare a litiului trebuie să fie mică, circa 100 kcal, ca și a sodiului. Al doilea electron este foarte greu de eliminat, deoarece tre-

Scanned with OKEN Scanner

buie scos dintr-un orbital 1s. Deci, este de așteptat ca a doua energie de ionizare să fie de circa 1000 kcal.

Prima energie de ionizare a beriliului va fi de asemenea redusă, circa 200 kcal, dar mai mare ca a litiului, din cauza sarcinii nucleare mai mari. Al doilea proces de ionizare elimină tot un electron 2s, deci este doar cu puțin mai mare decît energia necesară pentru îndepărtarea primului electron, necesitînd circa 400 kcal. A doua ionizare implică o energie mai mare decît prima, din cauza sarcinii ionului din care se elimină electronul.

Valorile experimentale ale energiilor de ionizare sînt:

$Li(g) \longrightarrow Li^+(g) + e^-(g) \qquad E_1 = 124$ kcal
$Li^+(g) \longrightarrow Li^{2+}(g) + e^-(g) \qquad E_2 = 1743$ kcal
$Be(g) \longrightarrow Be^+(g) + e^-(g) \qquad E_1 = 215$ kcal
$Be^+(g) \longrightarrow Be^{2+}(g) + e^-(g) \qquad E_2 = 419$ kcal

Problema 14

Care din următoarele trei configurații electronice presupuneți că ar avea cea mai mică valoare a celei de a doua energii de ionizare? Motivați alegerea pe care ați făcut-o.

(a) $1s^2 2s^2 2p^6$
(b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
(c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

Răspuns

Elementul (c) va avea cea mai mică valoare a celei de a doua energii de ionizare. Configurația (a) reprezintă un gaz rar, care are o energie de ionizare relativ mare. Configurația (b) este a unui metal alcalin. Prima ionizare va necesita o cantitate mică de energie. A doua ionizare va fi mai dificilă, deoarece electronii din orbitalii 2p sînt reținuți mai puternic decît electronul de valență.

Problema 15

Primele patru energii de ionizare ale atomilor de bor sînt următoarele:

$E_1 = 191$ kcal/mol
$E_2 = 578$ kcal/mol
$E_3 = 872$ kcal/mol
$E_4 = 5962$ kcal/mol

Explicați aceste valori prin configurația electronică a borului și deduceți numărul electronilor de valență ai borului.

Răspuns

E_1 elimină un electron 2p dintr-un atom neutru.

E_2 elimină un electron 2s dintr-un atom cu sarcină +1. E_2 este mai mare ca E_1 atît pentru că se elimină un electron 2s, față de un electron 2p, cît și pentru că atomul are acum o sarcină +1.

Scanned with OKEN Scanner

E_3 elimină un alt electron $2s$. E_3 este și mai mare ca E_2 pentru că a crescut sarcina atomului (de la $+1$ la $+2$).

E_4 elimină un electron $1s$. E_4 este mai mare ca E_3 pentru că trebuie eliminat un electron $1s$, față de un electron $2s$ și deoarece sarcina atomului a crescut (de la $+2$ la $+3$).

Există trei electroni de valență — cei cu energie de ionizare relativ scăzută.

Problema 16

Cîți electroni de valență are carbonul? siliciul? fosforul? hidrogenul? Scrieți configurația electronică a atomului neutru a fiecărui element de mai sus.

Răspuns

Carbon: 4	$1s^2$	$2s^2 2p^2$	
Siliciu: 4	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^2$
Fosfor: 5	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^3$
Hidrogen: 1	$1s^1$		

Problema 17

Cîți electroni de valență are radiul? bariul? bromul? bismutul? (Indicați numai electronii s și p). Scrieți configurația electronilor de valență ai unui atom neutru din elementele menționate.

Răspuns

Radiu	$7s^2$ 2 electroni de valență
Bariu	$6s^2$ 2 electroni de valență
Brom	$4s^2 4p^5$ 7 electroni de valență
Bismut	$6s^2 6p^3$ 5 electroni de valență

Problema 18

Scrieți orbitalii electronilor *de valență* ai fiecărui element din:

(a) Coloana 1 a Tabelului Periodic
(b) Coloana 2 a Tabelului Periodic
(c) Coloana 6 a Tabelului Periodic
(d) Coloana 7 a Tabelului Periodic

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

(a) Coloana 1

H	$1s^1$
Li	$2s^1$
Na	$3s^1$
K	$4s^1$
Rb	$5s^1$
Cs	$6s^1$
Fr	$7s^1$

(b) Coloana 2

Lăsați H deoparte, apoi ca la (a) cu excepția că termenul s^1 devine s^2.

(c) Coloana 6

O	$2s^22p^4$
S	$3s^23p^4$
Se	$4s^24p^4$
Te	$5s^25p^4$
Po	$6s^26p^4$

(d) Coloana 7

La fel ca la (c), cu excepția că p^4 devine p^5

PROBLEME PROPUSE PENTRU TEST

Următoarele întrebări sînt propuse pentru o probă de control la care se permite folosirea Manualului. Ele sînt mai multe decît este necesar și de aceea trebuie efectuată o selecție.

1. Cînd se volatilizează compuși de sodiu în flacăra unui bec de gaz apare întotdeauna o culoare galbenă caracteristică a flăcării. Explicați acest lucru pe baza energiei electronilor.

Răspuns

Una din modificările „permise" de energie ale electronilor din atomii de sodiu are o frecvență în regiunea galbenă a spectrului luminii vizibile. Se emit „fascicule" cuantificate de energie pe măsură ce electronii emit energie, trecînd de la o stare de energie mai înaltă, E_2, la o stare cu energie mai redusă, E_1. Energia luminii este dată de

$$h\nu = E_2 - E_1$$

2. (a) Calculați energia unui foton emis, dacă frecvența liniei este $5{,}2 \times 10^{14}$ cicli/s. Ea se află în regiunea galbenă a spectrului vizibil. (Constanta lui Planck, $h = 9{,}52 \times 10^{-14}$ kcal · s/mol).

(b) Legăturile chimice au energii de circa 400 kcal/mol. Vor fi ele disociate de lumina cu această energie?

Scanned with OKEN Scanner

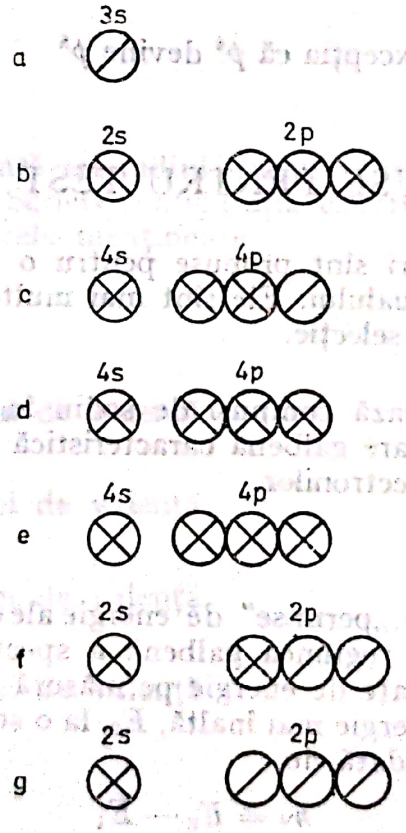
Răspuns

$$E = h\nu = \left(9{,}52 \times 10^{-14}\ \frac{\text{kcal} \cdot \text{s}}{\text{mol}}\right)\left(5{,}2 \times 10^{14}\ \frac{1}{\text{s}}\right)$$

(a) $E = 49{,}5$ kcal/mol
(b) Nu.

3. Trasați o diagramă a configurației electronilor pentru nivelul de energie cel mai înalt conținînd electroni, la fiecare din următoarele specii în starea lor de valență cea mai joasă. (Folosiți cercuri pentru a reprezenta orbitalii și linii diagonale pentru a reprezenta electronii. Notați orbitalii cu 1*s*, 2*s*, 2*p* etc.).
(a) atom de sodiu, Na
(b) ion de sodiu, Na^+
(c) atom de brom, Br
(d) ion bromură, Br^-
(e) atom de kripton, Kr
(f) atom de oxigen, O
(g) atom de azot, N.

Răspuns



4. Este oare necesară mai multă sau mai puțină energie pentru a elimina un electron dintr-un atom de sodiu în stare gazoasă decît dintr-un atom de neon în stare gazoasă?

Răspuns

Mult mai puțină energie este necesară pentru sodiu decît pentru neon.

5. Să ne referim la două tranziții electronice, una de 100 kcal/mol și cealaltă de 10 kcal/mol. Ce frecvențe se vor observa? În care regiune spectrală vor apărea?

Răspuns

$$\frac{100}{9{,}52 \times 10^{-14}} = 10{,}5 \times 10^{14} = 1{,}0 \times 10^{15} \frac{\text{cicli}}{\text{s}}$$

regiunea ultravioletă

$$\frac{10}{9{,}52 \times 10^{-14}} = 1{,}0 \times 10^{14} \frac{\text{cicli}}{\text{s}}$$

regiunea infraroșie

Întrebările 6—10 se referă la configurațiile electronice ale următorilor atomi neutri:

A	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2$
B	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^1$
C	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	
D	$1s^2$	$2s^2 2p^5$	
E	$1s^2$	$2s^2 2p^3$	

6. Care dintre configurațiile electronice date mai sus credeți că are cea mai mică energie de ionizare?

Răspuns: B

7. Care dintre configurațiile electronice date mai sus credeți că aparține unui gaz rar?

Răspuns: C

8. Scrieți cele cinci configurații în ordinea creșterii energiei de ionizare (începeți cu cea mai mică).

Răspuns

Întrebarea se referă la tendința generală de creștere a energiei de ionizare de la stînga la dreapta într-o perioadă. Așadar ordinea este: *B, A, E, D, C.*

9. Preziceți configurația care va avea cea mai mare energie de ionizare în treapta a doua.

Răspuns: B

10. Preziceți configurația care va avea cea mai mică energie de ionizare în treapta a doua.

Răspuns: A

Scanned with OKEN Scanner

11. Energia de ionizare tinde în general să crească sau să scadă odată cu creşterea numărului atomic într-o perioadă din Tabelul Periodic?

Răspuns

Se manifestă o tendinţă generală de creştere. Se constată mici scăderi, cînd se produce prima cuplare de electroni pe un subnivel.

12. Fotoionizarea şi bombardarea cu electroni sînt două metode experimentale prin care un atom capătă o cantitate măsurată de energie pentru a provoca ionizarea. Descrieţi pe scurt cum se poate măsura energia de ionizare prin fiecare din aceste metode.

Răspuns

Fotoionizarea: Se măreşte frecvenţa luminii care bombardează proba de gaz, pînă cînd se observă o creştere bruscă a conductibilităţii. Se consideră această creştere ca fiind dovada că electronii au devenit disponibili: s-a produs, deci, ionizarea. Se poate calcula energia folosind lumină cu frecvenţă sau lungime de undă cunoscute.

$$E = h\nu$$

Bombardarea cu electroni: Foloseşte tensiuni electrice uşor măsurabile şi controlabile pentru a accelera electronii pînă la o energie suficientă care să producă ionizarea. Ionizarea este pusă în evidenţă printr-o creştere mare a conductibilităţii probei.

13. Să considerăm un atom neutru cu următoarea configuraţie electronică:

$1s^2 \quad 2s^2 2p^5 \quad 3s^1$

Care din următoarele afirmaţii este FALSĂ?

(a) Atomul are numărul atomic 10.
(b) Atomul nu se află în configuraţia cea mai stabilă.
(c) Atomul trebuie să cîştige energie pentru a trece la configuraţia $1s^2 \quad 2s^2 2p^6$.
(d) Orbitalii 1*s* şi 2*s* sînt completaţi.

Răspuns

Afirmaţia (c) este falsă. Atomul va pierde energie pentru ca electronul $3s^1$ să revină la configuraţia mai stabilă $1s^2 \quad 2s^2 2p^6$.

14. Dacă ar putea exista mai mulţi electroni într-un orbital, într-o diagramă a nivelelor de energie, asemănătoare celei din Figura 9-1 din Manual, care din următoarele elemente ar fi gazele rare?

(a) Doar elementul 1.
(b) Doar elementele 2, 10, 28 şi 60.
(c) Doar elementele 2, 10, 18, 36 şi 54.
(d) Doar elementele 1, 5, 9, 18, 27 şi 43.

Răspuns: (d).

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 10

LEGĂTURA CHIMICĂ

SCOP ȘI METODICĂ

Acest capitol prezintă problemele fundamentale ale legăturii chimice și modul în care aceasta determină proprietățile moleculare. Materialul este foarte important deoarece buna sa înțelegere înseamnă crearea unei baze temeinice pentru toate etapele ulterioare de studiu, atît în cadrul acestui curs, cît și după aceea.

Am adoptat o explicație a legăturii chimice care este probabil cu totul nouă pentru dumneavoastră. Ea cuprinde fraza: *electronii sînt simultan atrași de două nuclee*, pentru a explica toate legăturile chimice. Aceasta înseamnă că aceleași principii care explică stabilitatea legăturilor covalente, explică și stabilitatea legăturilor ionice.

Acest material va fi o continuare firească a Capitolului 9. Completarea cu electroni a orbitalilor și tendința de a ajunge la structura gazelor rare se pot realiza în diverse moduri, rezultînd molecule care conțin atomi „satisfăcuți" și, deci, structuri stabile. Orbitalii de valență determină structurile posibile, deoarece ei stabilesc numărul de legături pe care le formează un atom și determină unghiurile legăturilor. O cantitate mare de informații structurale este condensată în cîteva reguli simple de formare a legăturilor, din care elevul poate căpăta o reală capacitate de prezicere a unor proprietăți.

Din acest capitol, elevul va învăța:

1. de ce moleculele sînt mai stabile decît atomii izolați;
2. să prevadă cîte legături pot fi formate de către un atcm situat în primele trei perioade ale Tabelului Periodic; și
3. că se pot forma legături multiple.

REZUMAT

Cauza stabilității unei legături chimice este precis localizată. Printre forțele electrostatice de atracție și de repulsie, perechea electron-nucleu este *întotdeauna* răspunzătoare de manifestarea forțelor de atracție. Faptul că doi atomi sînt mai stabili cînd se găsesc aproape unul de celălalt, decît dacă se află la distanță mare, este explicat prin posibilitatea proximității simultane a unuia sau mai multor electroni față de cele două nuclee. Posibilitatea proximității simultane este determinată de completarea orbitalilor de valență (Introducere).

Apropierea ionilor unii de alții, atrași de sarcinile lor opuse, micșorează energia potențială a sistemului. Atomi așezați în capetele opuse ale Tabelului Periodic au configurații electronice care conduc la formarea de ioni (10-1).

Scanned with OKEN Scanner

Energia unui sistem de atomi poate fi micșorată distribuind electronii în orbitali necompletați. Sînt date trei moduri de a reprezenta legăturile (10-2).

Ca rezultat al aranjamentului spațial al orbitalilor, legăturile formează anumite unghiuri între ele. Nu toate moleculele sînt sferice. Se introduc seriile izoelectronice de compuși (10-2).

Combinarea grupelor izoelectronice duce la unele molecule noi a căror structură și proprietăți pot fi parțial prezise (10-3).

Hidrocarburile servesc pentru a introduce izomerii structurali (10-4), dublele legături (10-5) și triplele legături (10-6).

Legătura de hidrogen ajută să explicăm proprietățile atipice ale H_2O, NH_3 și HF (10-7).

Un paragraf recapitulativ insistă asupra faptului că toate tipurile de legături au o cauză comună, electronii sînt atrași simultan de două nuclee (10-8).

NOȚIUNI NOI

1. Legătura chimică poate fi explicată prin atracția electron-nucleu.
2. Capacitatea de formare de legături este legată de configurația electronică.
3. Legăturile chimice pot fi reprezentate în mai multe moduri.
4. Molecule izoelectronice.
5. Între o pereche de atomi sînt posibile legături multiple (duble sau triple).

PROGRAM ȘI MATERIALE AJUTĂTOARE

Paragraful din text	Tema și alte lucrări	Exerciții	Probleme		
			Ușoare	Medii	Grele
10—1	Legătura ionică	1	1—5, 7, 8	6, 9	
10—2	Legătura covalentă	2—4	11—13	14—19, 21	20
10—3	Familii de compuși covalenți	5	10		
10—4	Hidrocarburi	6	22		
10—5	Duble legături			23, 24	
10—6	Triple legături			25	
10—7	Legătura de hidrogen				
10—8	Recapitulare				

Notă: Experiența 25, energia de combustie, poate fi efectuată oricînd în cursul Capitolului 10.

TRATARE

10—1. Legătura ionică

Cînd un compus se formează din două elemente cu energii de ionizare foarte diferite, se tinde să se producă o separare netă a sarcinilor (legătură ionică), iar orbitalii de valență vacanți ai atomilor metalici tind să confere legăturii un caracter neorientat. Rezultatul este că cristalele sînt constituite

Scanned with OKEN Scanner

dintr-o succesiune alternantă de ioni pozitivi și negativi a căror împachetare este complicată din cauza a doi noi factori: cele două tipuri de ioni pot avea dimensiuni diferite și ei trebuie astfel dispuși încît să evite ca vecinii imediați să aibă aceeași sarcină electrică. Împachetarea unor sfere explică din nou foarte ușor structurile cristaline observate, avînd grijă să se țină seama de dimensiuni și de sarcini.

Un asemenea aranjament alternant de ioni pozitivi și negativi conduce la cristale cu proprietăți foarte specifice. Ele nu prezintă conductibilitatea electrică a metalelor, electronii de valență rămîn puternic localizați la ionii încărcați negativ. În general legăturile ionice tind să fie puternice și, deoarece, ele se exercită în întregul cristal, solidele ionice tind să se topească la temperaturi ridicate, să fie dure și casante.

Remarcați cum se termină acest paragraf, arătînd elevului de ce clorura de beriliu are formula $BeCl_2$ și nu are un alt raport între elemente. Mai mult, cunoașterea acestor lucruri se bazează pe înțelegerea configurației electronice și a legăturii sale cu Tabelul Periodic.

Legătura puternică în solidele ionice nu este totuși singura caracteristică determinantă a temperaturilor ridicate de topire ale solidelor ionice. În definitiv, diamantul are o temperatură de topire extrem de ridicată, fără a conține legături ionice. Temperatura de topire ridicată a diamantului se datorează naturii legăturilor din structura rețelei tridimensionale. Și metalele au temperaturi ridicate de topire, la fel, fără să conțină legături ionice. Temperaturile ridicate de topire ale metalelor sînt determinate de legătura tridimensională continuă a fiecărui atom, cu o serie de alți atomi vecini. Același factor — legătura tridimensională — explică temperatura de topire ridicată și stabilitatea deosebită a solidelor ionice, exact la fel ca la solidele stratificate și la majoritatea metalelor. În paragraful *Discutarea principiilor de bază* se dau informații suplimentare despre tipurile de împachetare cel mai frecvent întîlnite la solidele ionice (p. 279).

10—2. Legătura covalentă

Pentru a explica existența legăturilor stabile, trebuie să revenim la părțile constituente ale atomului și la proprietățile lor. Aceasta explică de ce se interesează chimiștii de forțele electrice. Forțele de atracție (și de repulsie) care există între componentele cu sarcină ale atomului reprezintă factorul de bază prin care se „explică" legătura chimică. Manualul descrie legătura prin atracția între electronii plasați în orbitali și nucleele lor. Reamintiți elevului că el a studiat atracțiile și repulsiile între sarcini electrice în Capitolul 6, paragraful 6-5.

S-ar putea ca elevii să întrebe de ce spunem că energia potențială se reduce cînd doi atomi formează o legătură. Cel mai simplu mod de a răspunde este de a discuta cazul invers. Separarea a doi atomi legați necesită energie. Dacă se conservă energia, atunci această energie trebuie eliminată atunci cînd atomii se recombină.

O problemă mult mai importantă se discută însă la p. 190, și anume că atracția simultană a electronilor de către doi protoni (nuclee) explică stabilitatea legăturii chimice. Se face afirmația referindu-ne la protoni, deoarece exemplul folosit este molecula de hidrogen, însă afirmația este general valabilă. Generalizați expresia: „electronii sînt atrași simultan de către două nuclee", după ce ați discutat și ați fixat ideea. Această idee este întărită

Scanned with OKEN Scanner

vizual în Fig. 10-1 din Manual și în figurile de la p. 189 (Manual), unde zona de întrepătrundere reprezintă electronii care sînt atrași de ambele nuclee. Figura explică și unele limitări ale formării legăturii. Fiecare orbital poate conține maximum 2 electroni. Legăturile se formează prin combinări care ajută completarea la maximum a fiecărui orbital. Atomii, de tipul gazelor rare sau alții, care au ajuns să aibă orbitali de valență completați, nu-și mai redistribuie electronii, nu mai există nici un spațiu disponibil în jurul nucleului. Deci, legătura este extrem de slabă — atît de slabă încît spunem că nu se formează nici o legătură chimică (apar doar forțe van der Waals).

Noțiunea de întrepătrundere este o noțiune importantă pentru chimie, în special referitor la legătura covalentă. Din punctul nostru de vedere simplificat, această noțiune demonstrează că trebuie să existe o zonă în care electronii ocupă orbitalii de valență ai ambilor atomi deodată (aceasta este regiunea în care sînt simultan atrași de ambele nuclee).

Există numeroase modalități de a reprezenta atomii și combinațiile lor în molecule. Convingeți-vă că elevii își dau seama că aceste reprezentări sînt doar desene făcute pentru comoditate și în măsura în care sînt dictate de comoditate. Aceasta înseamnă că, pentru diverse scopuri, se pot adopta diverse reprezentări. Nu vă ocupați de aspectele picturale ale reprezentărilor (de exemplu faptul că se pot folosi pătrate sau cercuri pentru a reprezenta orbitalii). Arătați că aceste simple desene sînt utile pentru că ele oferă o bază sigură și ușor de utilizat pentru prezicerea formulelor compușilor stabili. Este atractiv pentru elev ca învățînd cîteva reguli simple, operante, bazate pe aceste reprezentări (sau pe altele similare), el să poată evita astfel obligația de a memoriza mii de formule moleculare.

Ambele procedee de reprezentare a legăturilor chimice, atît prin puncte (semnificînd electroni), cît și prin orbitali, își au rostul lor foarte important. Reprezentarea prin orbitali furnizează mai multe informații, dar este ceva mai dificilă de scris. Ambele moduri sînt utilizate de chimiști, sub formă de notații prescurtate, pentru discutarea legăturii chimice într-o moleculă. Reprezentarea prin liniuță a unei legături chimice este un alt procedeu grafic util. Deși este una din cele mai folosite modalități de reprezentare a structurilor, ea oferă cele mai puține informații despre legătura chimică însăși. Toate cele trei moduri vor fi folosite în capitolele care urmează. Aveți grijă de a corela reprezentarea prin orbitali cu diagrama nivelelor de energie.

Tabelul 10-6 merită privit cu multă atenție. Tabelul a fost imaginat pentru a reda configurațiile electronice cele mai frecvent întîlnite *în compuși*. Nediscutînd configurațiile atomice, se sare peste problema hibridizării. Denumim aceste aranjamente electronice „deduse" făcînd aluzie la natura lor experimentală.

Ați observat că se fac referiri și la unghiurile legăturilor și la forma moleculară. Capitolul 17 este destinat arhitectonicii moleculare.

10—3. Familii de compuși covalenți

În acest paragraf scurt se folosește noțiunea de configurație electronică similară pentru a arăta capacitatea similară de formare a legăturii. Chiar și începătorul vede că el poate combina corect fragmentele de compuși, pînă atunci propriu-zis necunoscuți.

Scanned with OKEN Scanner

10–4. Hidrocarburi

Se continuă combinarea fragmentelor într-o serie de reacţii ipotetice cu carbonul. Compuşii carbonului sînt introduşi din două motive: mai întîi, pentru a arăta că legăturile pe care le formează acest element sînt la fel ca la toate celelalte elemente, şi în al doilea rînd, pentru a aduce în discuţie izomeria structurală şi legăturile multiple. Capitolul 18 se va ocupa de chimia carbonului, aşa încît nu extindeţi prea mult paragraful acesta şi nici următoarele două.

Deşi nomenclatura nu este principalul scop, observaţi că doar puţine denumiri apar aici. Totodată şi ecuaţiile 1-4 de la pag. 197 servesc la ilustrarea semnificaţiilor denumirilor de grup ca metil, etil etc.

10–5. Molecule cu duble legături

10–6. Molecule cu triple legături

Elevul nu va avea dificultăţi prea mari pentru a înţelege ideea de bază a dublelor legături, deoarece acest tip de legătură este doar o extindere a ceea ce a învăţat el pînă acum. Pentru a forma duble legături trebuie să existe (a) suficienţi orbitali vacanţi pentru cuplarea a două perechi de electroni, şi (b) o geometrie corespunzătoare. Deoarece, deseori, cel de al doilea factor nu este total realizat, dublele legături sînt foarte reactive — adică formează cu uşurinţă alte legături.

Rigiditatea dublei legături în etenă poate fi clarificată în modul următor. Folosiţi degetele arătătoare pentru a reprezenta orbitalii a doi atomi. Atingeţi vîrfurile degetelor pentru a reprezenta întrepătrunderea orbitalilor, reamintind elevului că aceasta este o situaţie favorizată energetic. Răsuciţi acum o mînă, menţinînd degetele în contact. Întrepătrunderea nu este afectată, deci se poate face rotaţia în jurul unei simple legături (ca, de exemplu, în etan). Folosiţi acum degetele arătătoare şi mijlocii pentru a reprezenta două perechi de orbitali care formează o dublă legătură. Arătaţi că rotaţia în jurul uneia dintre legături „rupe" cealaltă legătură. Deoarece rotaţia se poate face numai cu absorbţia unei cantităţi suficiente de energie pentru a rupe cealaltă legătură, există o barieră de energie pentru rotaţie. Această barieră face ca structura dublei legături să fie rigidă. Descoperim aşadar, în mod empiric, că această rigiditate favorizează o structură plană a compusului etenă.

10–7. Legătura de hidrogen

Formarea legăturilor de hidrogen poate fi atribuită ionizării parţiale Această afirmaţie este întărită de faptul că cele mai puternice legături de hidrogen se formează atunci cînd hidrogenul este ataşat la un atom avînd o energie de ionizare mare, cum sînt oxigenul şi fluorul. În plus, legătura de hidrogen pare să aibă un caracter unic în ceea ce priveşte efectul său, care este probabil legat de dimensiunea relativ mică a atomului de hidrogen.

Scanned with OKEN Scanner

Există unele dovezi că litiul are o comportare asemănătoare, însă, în general, efectele legăturilor de hidrogen diferențiază aceste interacțiuni de altele.

Din punct de vedere energetic, interacțiunile legăturilor de hidrogen sînt intermediare între legătura chimică normală (de obicei, peste 50 kcal/mol) și interacțiunile slabe van der Waals (de obicei, sub 1 kcal/mol). Valoarea energiilor legăturilor de hidrogen, 3—7 kcal/mol, explică importanța lor particulară. Aceste interacțiuni sînt suficient de puternice pentru a depăși interacțiunile uzuale de solvent, de fapt destul de slabe, astfel încît să nu denatureze stabilitatea moleculară. Majoritatea proprietăților sistemelor cu legături de hidrogen pot fi înțelese referindu-ne la aceste energii relative. Exemplele cele mai semnificative și importante se întîlnesc în sistemele biochimice unde s-a găsit că legăturile de hidrogen joacă un rol crucial în stabilirea configurației moleculare.

10—8. Recapitulare

MATERIAL SUPLIMENTAR

Cărți

1. L. Pauling, THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND (*Natura legăturii chimice*), Cornell University Press (1960). Această a treia ediție păstrează conținutul de bază și clarifică versiunea originală din 1938. Cartea își păstrează valoarea sa datorită influenței sale mari pe care a exercitat-o asupra progreselor făcute în teoria legăturii chimice în ultimele două decenii. Această carte este astfel scrisă încît o mare parte din ea poate fi asimilată de un elev foarte bine pregătit.
2. M. J. Sienka și R. A. Plane, CHEMISTRY (*Chimie*), ed. 3-a, McGraw-Hill, New York (1966). Cap. 4, p. 79—100, oferă o excelentă lectură suplimentară pentru elevul cu pregătire medie.
3. C.A. Coulson, VALENCE (*Valența*), Oxford University Press, New York (1951). Compară punctele de vedere ale orbitalilor atomici și moleculari. O excelentă lectură pentru profesorul care se descurcă în matematică.
4. G.M. Barrow, PHYSICAL CHEMISTRY (*Chimie fizică*), McGraw-Hill, New York (1966), p. 287—303. O discuție fundamentală a momentului de dipol. Bună pentru profesori.
5. G. E. Ryschkewitsch, CHEMICAL BONDING AND THE GEOMETRY OF MOLECULES (*Legătura chimică și geometria moleculelor*), Reinhold Publishing Corp., New York (1963). O carte foarte potrivită pentru acest capitol.
6. J. W. Linnett, THE ELECTRONIC STRUCTURE OF MOLECULES (*Structura electronică a moleculelor*), John Wiley & Sons, Inc., New York, (1964). Un nou mod de tratare simplu și care explică multe din cazurile „grele". Nu este pentru elevi.

DISCUTAREA PRINCIPIILOR DE BAZĂ

Termenii de energie potențială

S-a prezentat ecuația lui Schrödinger pentru a arăta că funcția de energie potențială exprimă numai interacțiunile electrostatice clasice (vezi p. 240). Așadar, putem scrie ușor contribuțiile la energia potențială medie. Dacă luăm în considerare o moleculă AB, vor exista trei tipuri de contribuții.

Scanned with OKEN Scanner

Repulsii electron-electron

Electronii avînd sarcini de același fel, trebuie deci depus un lucru pentru a-i face să se apropie. Există repulsii electron-electron de o anumită intensitate în atomul A și de altă intensitate în atomul B. Pe măsură ce atomii se apropie unul de altul, aceste repulsii continuă să se manifeste, dar apar și repulsii noi electron-electron. Cînd electronii atomului A se apropie suficient de mult pentru a „simți" electronii atomului B, energia potențială medie crește. Repulsiile electron-electron nu pot micșora energia potențială cînd atomii se apropie unii de alții.

Repulsiile nucleu-nucleu

Nucleele avînd sarcini de același fel, trebuie depus un lucru pentru a le apropia. Aceasta înseamnă un nou termen care mărește energia potențială. Repulsiile nucleu-nucleu nu pot micșora energia potențială cînd atomii se apropie între ei.

Atracții nucleu-electron

Electronii și nucleele au sarcini opuse, de aceea se atrag între ei, iar cînd electronii se apropie de un nucleu, se degajă energie. Există interacțiuni electron-nucleu de o anumită valoare în atomul A și interacțiuni de altă valoare în atomul B, dar în moleculă apar interacțiunii *noi* electron-nucleu.* Aceste noi interacțiuni reduc energia potențială cînd atomii se apropie unii de alții. Deoarece aceștia sînt singurii termeni care micșorează energia potențială ei trebuie să fie răspunzători de stabilitatea unei legături chimice. *Reducerea energiei potențiale prin formarea legăturii rezultă din faptul că electronii sînt concomitent atrași de ambele nuclee și nu numai de un singur nucleu, ca în atomii izolați.*

Întreaga discuție poate fi rezumată în patru puncte:

1. Pentru a se forma o legătură stabilă, variația medie a energiei, $\Delta\bar{E}$ *trebuie să fie negativă.*

2. *Dacă* $\Delta\bar{E}$ *este negativ,* $\Delta(\bar{E}_p)$ *trebuie să fie negativ.* Conform teoremei virialului, $\Delta\bar{E}$ și $\Delta(\bar{E}_p)$ au același semn, pe cînd $\Delta(\bar{E}_c)$ are semn opus. Teorema virialului este dedusă direct (și destul de simplu) din legea a doua a lui Newton și din afirmația că toate forțele din sistem depind de distanța dintre particule (ca funcție de $1/r^2$).

3. *Valoarea negativă a lui* $\Delta(\bar{E}_p)$ *este determinată de atracțiile electron-nucleu.* Celelalte contribuții la energia potențială a sistemului fac ca $\Delta(\bar{E}_p)$ *să crească* atunci cînd atomii se apropie unii de alții.

4. Atracțiile electron-nucleu pot determina o valoare negativă a lui $\Delta(\bar{E}_p)$ deoarece fiecare electron este concomitent atras de două nuclee pozitive din moleculă și doar de un singur nucleu în atomii izolați.

---

* Această afirmație nu înseamnă că interacțiunile care se produc în fiecare atom în parte rămîn nemodificate în moleculă. Cînd, prin formarea legăturii au loc doar redistribuții relativ reduse ale electronilor (ca în legătura covalentă), acești termeni nu se modifică prea mult. Cazul în care au loc redistribuții mai avansate va fi examinat în paragraful următor.

Scanned with OKEN Scanner

Electroni simultan atraşi de două nuclee: o explicaţie generală a legăturii chimice

Este necesar să cercetăm dacă această argumentare este general valabilă. De exemplu, afirmaţiile 3 şi 4 ar putea să nu se aplice la moleculele ionice. Ne putem gîndi în fond că redistribuţia totală a electronilor la formarea legăturii ionice poate reduce per ansamblu valoarea repulsiilor electronice chiar dacă sînt prezenţi mai mulţi electroni decît înainte de formarea legăturii. S-ar mai putea crede că nici contribuţia atracţiei simultane a unui electron de către două nuclee nu este un factor atît de important. Pentru a verifica aceste posibilităţi, să considerăm formarea uneia din cele mai ionice molecule biatomice cunoscute, LiF, dintr-un atom izolat de litiu şi un atom izolat de fluor. Din fericire, putem studia formarea acestei legături printr-o serie de etape ipotetice, deoarece toate valorile energiei sînt cunoscute experimental.

$$Li(g) \rightleftharpoons Li^+(g) + e^- \qquad \Delta H = +124 \text{ kcal} \quad (1)$$

$$F(g) + e^- \rightleftharpoons F^-(g) \qquad \Delta H = -83 \text{ kcal} \quad (2)$$

$$Li^+(g) + F^-(g) \rightleftharpoons LiF(g) \qquad \Delta H = -178 \text{ kcal} \quad (3)$$

Reacţia globală:

$$Li(g) + F(g) \rightleftharpoons LiF(g) \qquad \Delta H = -137 \text{ kcal} \quad (4)$$

Să considerăm mai întîi reacţia (3), formarea unei legături între Li^+ gazos şi F^- gazos. Deoarece distribuţia electronilor din LiF(g) este foarte asemănătoare cu aceea a unei perechi de ioni sferici vecini, *în reacţia* (3) *nu se produce o redistribuire prea avansată a electronilor*. Deci, întreaga argumentare din paragraful anterior este perfect aplicabilă. Repulsiile electron-electron existente în ionii izolaţi se manifestă şi în moleculă, *pe lîngă unele interacţiuni noi*. Aceste noi repulsii acţionează împotriva formării legăturii. Repulsia nucleu-nucleu acţionează de asemenea împotriva formării legăturii între Li^+ şi F^-. Termenii electron-nucleu explică micşorarea energiei la apropierea ionilor Li^+ şi F^-. Deoarece distribuţia electronilor nu se modifică mult în cursul reacţiei (3), nici atracţiile electron-nucleu ale ionilor nu se modifică mult atunci cînd ionii se apropie unul de celălalt. Deci, energia trebuie să scadă, deoarece, în moleculă, electronii fiecărui ion în parte sînt în acelaşi timp apropiaţi şi de nucleul celuilalt ion. Cea mai mare contribuţie este datorată în special electronilor F^-, care sînt în apropierea nucleului fluorului, atrăgînd simultan nucleul litiului. Aşadar, micşorarea de energie din reacţia (3) este evident determinată de plasarea simultană a electronilor în apropierea celor două nuclee. Mai rămîne doar să cercetăm efectele energetice necesare pentru a realiza distribuţia electronică a Li^+ şi F^-. Aceasta este suma energiilor reacţiilor (1) şi (2), +41 kcal. Constatăm că pentru a realiza distribuţia electronică a Li^+ şi F^- *se absoarbe energie*. De aceea, formarea unei legături între un atom neutru de litiu şi un atom neutru de fluor trebuie să fie explicată prin micşorarea de energie din reacţia (3) care am văzut că este provocată de plasarea simultană a electronilor în apropierea celor două nuclee.

Pentru a extinde generalitatea acestei argumentări, reţineţi că observaţiile făcute în acest paragraf şi în cel anterior nu trebuie limitate la o moleculă biatomică şi nici numai la molecule mici. Ecuaţia mecano-cuantică are aceeaşi formă generală atît pentru clorura de sodiu solidă, cît şi pentru sodiul metalic solid sau pentru Cl_2 gazos. Aşadar, explicaţia prezentată aici este aplicabilă tuturor legăturilor, tari sau slabe, în sisteme simple sau complexe.

Această discuție nu trebuie interpretată ca însemnînd că nu este utilă clasificarea diferitelor tipuri de legături. În ciuda faptului că aceiași termeni de energie potențială exprimă atît legăturile din LiF, cît și cele din F_2, este mult mai avantajos de a accepta că, la LiF gazoasă, calculele matematice complicate care descriu molecula pot fi bine aproximate prin interacțiunea a doi ioni avînd cîte o singură sarcină. Ceea ce este și mai important, folosind cunoștințele noastre matematice actuale, nu vom putea calcula decît foarte puține date despre fluorura de litiu solidă, *fără* să aplicăm această aproximare.

Chiar și efectele van der Waals sînt cuprinse în această discuție. Diferența între legătura chimică și atracțiile van der Waals se poate înțelege dacă luăm în considerare cît de mult se pot apropia între ei doi atomi cu orbitalii de valență completați. Doi atomi de heliu se atrag doar slab unul pe celălalt, nu pentru că ar exista alte interacțiuni, ci pentru că electronii din apropierea unui nucleu nu se mai pot apropia suficient de mult de al doilea nucleu. Încă o dată, aceasta nu este o negare a avantajului de a căuta aproximări acceptabile, formulate prin calcule matematice accesibile pentru a trata acest tip de interacțiune slabă (de exemplu, metoda London). Metoda oferă posibilități de discernămînt pentru repulsia crescîndă a chimiștilor de a face diferențieri stricte între interacțiunile chimice și așa-numitele interacțiuni fizice.

Cele mai simple molecule, H_2^+ și H_2

Ecuația lui Schrödinger pentru o moleculă este mult mai ușor de scris decît de rezolvat. În general, problema cu mai multe particule poate fi tratată doar prin aproximări succesive. În ultimii ani s-au făcut calcule precise pentru molecule destul de complexe ca piridina (C_5H_5N) sau NH_4Cl. Putem spera că acest obstacol al calculelor va fi treptat depășit pe măsură ce calculatoarele digitale mai complexe vor deveni, în general, mai disponibile.

Din fericire, calculele pentru cele două molecule, cele mai simple, H_2^+ și H_2, oferă un maximum de informații asupra naturii legăturii covalente. (Ionul moleculei de hidrogen, H_2^+, este constituit din doi protoni uniți printr-un electron). Încrederea pe care o putem acorda calculelor este confirmată prin compararea energiilor de legătură calculate și determinate experimental (energia de legătură este energia necesară pentru a rupe legătura). Aceste valori sînt prezentate în Tabelul 10-1. Pentru H_2, energiile calculate sînt trecute în ordinea aproximărilor mai corecte (indicată prin numărul de termeni folosiți la dezvoltarea soluției ecuației lui Schrödinger). S-a evaluat și efectul pe care l-ar avea introducerea în calcule a și mai multor termeni.

Concordanța bună între valorile experimentale și cele calculate, prezentate în Tabelul 10-1, demonstrează că împărțirea energiei în diversele contribuții incluse în calculele matematice este rațională și valabilă. Aceste contribuții sînt trecute în Tabelul 10-2, prezentate separat pentru H_2^+ și H_2. Sînt date și lungimile legăturilor la echilibru, r_e. Referindu-ne la semnificația termenilor de energie, trebuie să ne reamintim că lungimea legăturii este mult mai scurtă în H_2, decît în H_2^+.

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL 10-1

Compararea energiilor de legătură calculate și experimentale ale H_2^+ și H_2

Reacția	Gradul de aproximare	Calculat (kcal/mol)	Experimental* (kcal/mol)	Eroare %
$H_2^+ \longrightarrow H+H^+$	cel mai bun pînă în prezent	64,25	64,37	0,2
$H_2 \longrightarrow H+H$	5 termeni	103,7	108,65	5
	11 termeni	107,85		0,8
	13 termeni	108,15		0,5
	evaluat pentru mai mulți termeni	108,7±0,3		<0,3

* Aceste cifre diferă de cele din Tabelul 10-3 deoarece includ și energia de vibrație a punctului zero.

TABELUL 10-2

Comparație a efectelor energetice determinate de interacțiunile particulelor de H_2^+ și H_2

	H_2^+			H_2		
	Atomi izolați (kcal)	Molecula (kcal)	Efect global (kcal)	Atomi izolați (kcal)	Molecula (kcal)	Efect global (kcal)
$\Delta(\overline{E_p})$:						
Repulsii electron-electron	nu există			0	+ 681	+ 681
Repulsii nucleu-nucleu	0	+ 313	+313	0	+ 449	+ 449
Atracții electron-nucleu	−627	−1 069	−442	−1 254	−2 601	−1 347
$\Delta(\overline{E_p})$	−627	− 756	−129	−1 254	−1 471	− 217
$\Delta(\overline{E_c})$	+313,5	+ 378	+ 64,5	+ 627	+ 735,5	+ 108,5
$\Delta\overline{E}$	−313,5	− 378	− 64,5	− 627	− 735,5	− 108,5
r_e		1,06 Å			0,74 Å	

Considerînd mai întîi pe H_2^+, vedem că se formează o legătură chimică stabilă, deși conține doar un singur electron. Valoarea mai mare a atracției electron-nucleu în H_2^+ (—1069 kcal) față de atracția din atomul H (—627 kcal) explică întrutotul legătura chimică. Atît energia cinetică, cît și repulsia nucleu-nucleu acționează împotriva formării legăturii chimice. În plus, vedem că efectul global al energiei cinetice (+64,5 kcal) este mult mai mic decît efectul global al repulsiilor nucleu-nucleu (+ 312 kcal). Firește că nu există interacțiuni electron-electron, deoarece nu este decît un singur electron.

Trecînd la H_2, vedem că, avînd doi electroni de legătură, aceasta este aproximativ de două ori mai stabilă decît legătura unielectronică a H_2^+ (energiile de legătură sînt —109 kcal la H_2, în comparație cu —64,5 kcal la H_2^+).

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece legătura este mai puternică, lungimea legăturii este mai scurtă,* explicînd creşterea cu 40% a repulsiei nucleu-nucleu. Această distanţă internucleară mai scurtă explică şi faptul că modificarea globală a atracţiei electron-nucleu în H_2 (—1347 kcal) este de peste două ori mai mare decît cea din H_2^+ (—442 kcal). Aici apare o nouă interacţiune, repulsia electron-electron (+681 kcal), dar care este compensată de atracţia mărită electron-nucleu. Din nou, creşterea energiei cinetice pe măsură ce atomii se apropie este relativ mică în comparaţie cu repulsia electron-electron şi repulsia proton-proton.

Deoarece energia legăturii în H_2, care are doi electroni de legătură, este aproximativ dublă faţă de cea a H_2^+, care are doar un singur electron de legătură, avem toate motivele să presupunem că aceeaşi explicaţie va fi valabilă pentru formarea legăturii chimice în aceste două molecule. Aceasta este o observaţie importantă, deoarece se deosebeşte net de explicaţiile asupra formării legăturilor bazate pe anumite tipuri de interacţiuni între cei doi electroni. De exemplu, „schimbul de electroni" şi „întrepătrunderea" sînt doi termeni folosiţi frecvent, care nu trebuie interpretaţi greşit. Întrepătrunderea, de exemplu, înseamnă că un electron de legătură poate ocupa o regiune din spaţiu, care reprezintă simultan o parte constitutivă a doi orbitali de valenţă. Întrepătrunderea orbitalilor contribuie la legătură, deoarece electronul de legătură ocupă astfel simultan orbitalii de valenţă a doi atomi. Dacă există doar un singur electron de legătură în orbitalii care se întrepătrund, un al doilea electron de legătură poate fi totuşi acceptat şi, astfel, molecula, deşi stabilă, va deveni reactivă. Dacă doi electroni de legătură ocupă orbitalii care se întrepătrund, legătura este stabilă *în ciuda* interacţiunilor electronilor şi nu din cauza lor. Oricare ar fi distanţele internucleare, forţele de repulsie dintre electroni tind *să despartă* atomii, iar energia acestei interacţiuni tinde să facă molecula *mai puţin stabilă*.

Din calculele de tipul celor prezentate în Tabelul 10-2 se mai poate trage încă o concluzie. Lungimea legăturii la echilibru este distanţa internucleară la care energia este minimă — adică la care forţele de atracţie sînt perfect egale cu forţele de repulsie. Forţele de atracţie se datorează exclusiv atracţiilor electron-nucleu. Trei efecte tind să despartă atomii: repulsiile electron-electron, repulsiile nucleu-nucleu şi energia cinetică a electronului.** Dintre acestea trei, repulsia nucleu-nucleu devine infinită pe măsură ce distanţa internucleară tinde spre zero, pe cînd celelalte două contribuţii rămîn finite. Deci, la distanţe mai scurte ca distanţa de echilibru, la care energia creşte foarte brusc, termenul repulsiei nucleu-nucleu predomină faţă de ceilalţi termeni. La distanţa de echilibru, acesta este la fel de important ca şi ceilalţi termeni.

Astfel, tratarea H_2^+ şi H_2 prin mecanica cuantică ne arată natura legăturii covalente în aceste două molecule tip. Orice discuţie valabilă a legăturii chimice trebuie să fie concordantă cu acest punct de referinţă. Am ajuns, astfel, la următoarele concluzii:

1. Legăturile chimice sînt stabile din cauza atracţiilor electron-nucleu.
2. Energia cinetică a electronului, repulsiile electron-electron şi repulsiile nucleu-nucleu acţionează, toate, în sensul micşorării stabilităţii legăturii chimice.

---

* Această relaţie invers proporţională între energia de legătură şi lungimea legăturii se aplică destul de bine la orice pereche de atomi.

** Energia cinetică a electronului variază cu distanţa internucleară presupusă. Acest tratament este valabil în aproximarea „Born-Oppenheimer" în care nucleele pot fi considerate imobile în raport cu mişcarea extrem de rapidă a electronilor.

Scanned with OKEN Scanner

3. Întrepătrunderea orbitalilor este o noțiune utilă, deoarece scoate în evidență acea regiune din spațiu în care un electron este, în mod simultan, apropiat de două nuclee.

4. Întrepătrunderea orbitalilor *nu* înseamnă că interacțiunea electron-electron contribuie la micșorarea energiei sistemului pe măsură ce atomii se apropie între ei.

5. La distanța de echilibru, nucleele sînt supuse unei forțe globale nule, deoarece forțele de atracție sînt egale cu forțele de repulsie. Unul dintre cei mai importanți termeni repulsivi este repulsia nucleu-nucleu.

În lumina acestor concluzii, vedem că este regretabil faptul că o serie de manuale curente nu scot în evidență sau uită să menționeze rolul nucleului cînd explică de ce doi atomi se atrag între ei, fără să se contopească. Implicit în cazul modelelor moleculare spațiale uzuale (și utile) este necesar să se considere doar norii de electroni. Cele mai corecte teorii actuale conduc la concluzia contrară: Nu se va forma o legătură chimică stabilă dacă un nucleu nu interacționează cu electronii apropiați de un al doilea nucleu, iar în absența repulsiilor nucleu-nucleu, se va produce contopirea nucleelor.

Orbitali liberi și capacitatea de formare a legăturii

Legătura chimică a fost explicată prin prezența simultană a electronilor de legătură în vecinătatea a două sau mai multe nuclee. Să discutăm acum condițiile care determină formarea unei legături stabile.

Într-un sens, electronii din oricare pereche de atomi suferă o întrepătrundere a orbitalilor pe măsură ce atomii se apropie unul de celălalt. De exemplu, electronii $1s$ ai unui atom de heliu se întrepătrund cu orbitalii vacanți $2s$ și $2p$ ai unui al doilea atom vecin de heliu. Ei nu pot însă să se întrepătrundă într-o măsură apreciabilă cu orbitalul $1s$ al celui de al doilea atom de heliu; acești orbitali sînt completați. Atomii nu se pot apropia prea mult, astfel încît singura posibilitate disponibilă de întrepătrundere este între orbitalii de valență ai unui atom și orbitalii de extravalență* ai celuilalt. Acest tip de întrepătrundere conduce la interacțiuni slabe, care determină ca toate căldurile de vaporizare ale gazelor rare să fie sub 4 kcal/mol.

Dacă la unul sau la ambii atomi se găsesc orbitali de valență vacanți, situația se schimbă. Atomii se apropie pînă cînd orbitalii de valență ai celor doi atomi se întrepătrund într-o măsură suficientă. În acest caz, energia de interacțiune este mult mai mare. Ea poate ajunge pînă la 100 kcal/mol.

Deoarece aceste două situații implică asemenea cantități diferite de energie, este util și avantajos să facem o diferențiere între ele. Cînd două nuclee își distribuie electronii în orbitali de valență, atracția se numește legătură chimică; cînd două nuclee își distribuie electronii doar în orbitali de extravalență, atracția se numește van der Waals.

Așadar, după definiția de mai sus, o legătură chimică se poate forma cînd doi atomi se apropie unul de altul cu orbitalii de valență parțial completați. Trebuie doar să vedem care este ocuparea cu electroni a orbitalilor de valență pentru a prezice dacă se pot forma legături chimice. Se pot întîlni trei situații favorabile. În primul rînd, cînd doi atomi se apropie, unul dintre atomi are un orbital de valență vacant, iar celălalt are un orbital de valență semi-ocupat (ca în H_2^+). Astfel se formează o legătură de un electron, cu o

---

* Orbitalii de „extravalență" sînt acei orbitali (vacanți) care se găsesc în afara orbitalilor de valență.

Scanned with OKEN Scanner

valoare a energiei de legătură aproximativ jumătate din energia unei legături de doi electroni, între atomi similari. În al doilea rînd, fiecare din cei doi atomi care se apropie conține un orbital de valență semiocupat (ca în H_2). Această legătură de doi electroni este legătura chimică normală, cu o energie a legăturii de ordinul 10 pînă la peste 100 kcal/mol. În al treilea rînd, unul dintre cei doi atomi care se apropie are un orbital de valență vacant, iar celălalt atom conține un orbital de valență completat (dar care să nu fie folosit într-o altă legătură). Și în acest caz o pereche de electroni se poate distribui între cei doi atomi, dar unul dintre atomi furnizează (donează) ambii electroni. De exemplu, atomul de bor din BF_3 are un orbital de valență vacant. Pe de altă parte, atomul de azot din NH_3 are o pereche de electroni nefolosită, într-un orbital de valență. Într-o asemenea situație putem prezice că se poate forma o legătură stabilă între aceste două molecule. În general s-a găsit că o asemenea energie de legătură este mai mică de 50 kcal/mol.* O asemenea legătură este numită uneori legătură coordinativă, interacțiune acid-bază Lewis sau legătură dativă, deși unii chimiști nu simt nevoia unor denumiri diferite.

În încercarea noastră de a ne adapta modelului de legătură descris în Manual, nu am dat o definiție a acestui tip de legătură. Terenul a fost totuși pregătit insistîndu-se asupra capacității reziduale de formare a legăturii prezentată de un orbital de valență vacant. În text sînt date exemple specifice, dar legătura nu este discutată. Mulți dintre oxiacizi fac parte din acest tip. Astfel, oxigenul din HOCl este diferit de oxigenul suplimentar din HOClO. Se poate considera că legarea celui de al doilea oxigen se datorează distribuirii unei perechi de electroni nefolosită de la atomul de clor din HOCl în orbitalul de valență vacant al unui atom de oxigen. Complecșii formați de elementele tranziționale, discutați pe scurt în Capitolul 20, pot fi tratați de asemenea în acest mod.

Tabelul 10-3 prezintă cîteva valori ale energiilor legăturilor chimice. Aceste cifre ne dau o ideee asupra intervalului de valori al acestor energii și oferă o bază pentru o discuție ulterioară a caracterului legăturii ionice.

TABELUL 10-3

Cîteva energii de disociere a legăturilor chimice* (ΔH la 0 K)

Reacția (în fază gazoasă)	ΔH (0 K) (kcal/mol)	Reacția (în fază gazoasă)	ΔH (0 K) (kcal/mol)
$H_2 = 2\ H$	103,2	$HF = H + F$	134
$F_2 = 2\ F$	36	$HCl = H + Cl$	102,2
$Cl_2 = 2\ Cl$	57,1	$HBr = H + Br$	86,5
$Br_2 = 2\ Br$	45,5	$HI = H + I$	70,5
$I_2 = 2\ I$	35,6	$CH_4 = CH_3 + H$	101
$Li_2 = 2\ Li$	25	$CH_3F = CH_3 + F$	108
$Na_2 = 2\ Na$	17,3	$CH_3Cl = CH_3 + Cl$	80
$K_2 = 2\ K$	11,8	$CH_3Br = CH_3 + Br$	67
$Rb_2 = 2\ Rb$	10,8	$CH_3I = CH_3 + I$	54
$CH_3-CH_3 = 2\ CH_3$	85	$LiF = Li + F$	137
$HO-OH = 2\ OH$	51	$LiCl = Li + Cl$	115

* Energia absorbită în reacția următoare este 42 kcal/mol:

$$H_3N-BF_3(g) = NH_3(g) + BF_3(g)$$

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL 10-3 (continuare)

Reacția (în fază gazoasă)	ΔH (0 K) (kcal/mol)	Reacția (în fază gazoasă)	ΔH (0 K) (kcal/mol)
		LiBr = Li + Br	101
		LiI = Li + I	81
		ClF = F + Cl	60,5
		BrF = F + Br	55
		BrCl = Cl + Br	52,1
		ICl = Cl + I	49,6
		IBr = Br + I	41,9

* Compilat de T. L. Cottrell, *The Strength of Chemical Bonds* (Tăriile legăturilor chimice), Butterworth Scientific Publications, Londra (1958). În reacțiile respective, așa cum sînt scrise, se absoarbe energie. Valoarea ΔH (0 K) se notează de obicei prin D_0.

Legătura ionică și electronegativitatea

Electronegativitatea nu este folosită în acest capitol, dar unii profesori o găsesc utilă pentru a explica trecerea continuă de la legăturile ionice la cele covalente.

Cînd doi moli de atomi H se apropie, energia se reduce cu 103,2 kcal, deoarece, în fiecare moleculă, doi electroni de legătură se găsesc, o bună parte din timp, simultan în apropierea celor doi protoni. Cînd se apropie atomi de brom, energia se reduce cu 45,5 kcal/mol, deoarece o bună parte din timp, doi electroni de valență se găsesc simultan în apropierea fiecărei perechi de nuclee de brom. Deci, cu cît trebuie să ne așteptăm să scadă energia cînd se apropie unul de altul un atom de hidrogen și un atom de brom? În această situație, doi electroni de legătură se vor găsi simultan în jurul unui proton (în loc de doi protoni ca în H_2) și a unui nucleu de brom (în loc de două nuclee ca în Br_2). Este rațional să presupunem că o distribuție perfectă a perechii de electroni va da cel puțin jumătate din energia de formare a legăturii în H_2 plus jumătate din energia de formare a legăturii în Br_2.

$$\text{Energia presupusă a legăturii covalente} = \frac{103{,}2 + 45{,}5}{2} = 74{,}3 \text{ kcal/mol} \quad (5)$$

Într-o moleculă nesimetrică de tipul HBr, se poate produce totuși o anumită micșorare *suplimentară*, a energiei, legată de o redistribuție a electronilor astfel încît să favorizeze pe unul din atomi față de celălalt. Deși electronii unei legături stabile trebuie să fie simultan apropiați de cele două nuclee (chiar și în molecule ca LiF), ei nu trebuie să fie egal de apropiați de fiecare nucleu. Dacă electronii favorizează un atom față de celălalt, centrul sarcinilor negative va fi deplasat față de centrul sarcinilor pozitive, conferind moleculei un dipol electric și legăturii un oarecare caracter ionic. După acest raționament, rezultă că energia necesară pentru a rupe legăturile dintr-un mol de HBr va fi 74,3 kcal sau *mai mare*, diferența în plus fiind o măsură a gradului în care distribuția electronilor se abate de la distribuția egală sau covalentă.

Toată această discuție se bazează pe regularitatea empirică, descoperită și interpretată prima dată de Linus Pauling, că energia de legătură a unei molecule AB este întotdeauna mai mare decît media algebrică a energiilor de legătură ale moleculelor A_2 și B_2. Cantitatea în exces se interpretează

ca o măsură a caracterului ionic al legăturii și Pauling a avut succes în folosirea acestui tip de date la descoperirea scării electronegativității. Înainte de a considera electronegativitățile lui Pauling, să examinăm presupusele energii de legătură în cazul „distribuției egale" și valorile experimentale ale unor molecule, trecute în coloana din dreapta a tabelului 10-3. Toate aceste valori sînt date în tabelul 10-4 și verifică generalizarea că energiile de legătură experimentale sînt mai mari decît valorile calculate.

TABELUL 10-4

Energiile legăturilor cu „distribuție egală" în comparație cu valorile experimentale (toate valorile sînt date în kcal/mol)

Molecula	$D(AB)$ observat	Media algebrică $1/2\,[D(A_2) + D(B_2)]$	Energia în exces $D(AB) - 1/2[D(A_2) + D(B_2)]$
BrCl	52,1	51,3	0,8
IBr	41,9	40,5	1,4
ICl	49,6	46,3	3,3
IF	46	35,8	10
BrF	55	40,7	14
ClF	60,5	46,5	14
HI	70,5	69,4	1,1
HBr	86,5	74,3	12,2
HCl	102,2	80,1	42
HF	134	69,6	64
LiI	81	30,3	51
LiBr	101	35,2	66
LiCl	115	41	74
LiF	137	30,5	106

Pauling s-a gîndit că valoarea energiei în exces va fi dată de *diferența* dintre electronegativitățile celor doi atomi. Deoarece chimia atomilor este determinată de relațiile energetice, el a încercat să folosească energia în exces ca un mijloc de a defini scara electronegativităților. El a constatat că rezultă o scară selfconsistentă a electronegativităților dacă se presupune o dependență pătratică*.

$$\text{Energia în exces} = (x_A - x_B)^2 = D(AB) - 1/2[D(A_2) + D(B_2)] \qquad (6)$$

x_A = electronegativitatea atomului A

x_B = electronegativitatea atomului B

Trebuie să acceptăm că ecuația (6) definește pe x_A. Există doar două verificări ale scării. În primul rînd, setul de valori x este selfconsistent, verificînd un număr mare de date. În al doilea rînd, mărimile relative ale valorilor lui x astfel obținute se corelează bine cu ideile noastre intuitive despre electronegativitățile relative, conturate de imensa cantitate de informații cunoscute ale chimiei descriptive. Valoarea scării lui Pauling este confirmată de utilizarea ei și în momentul de față, trei decenii după ce a fost propusă.

* Ulterior, Pauling a folosit media geometrică, $\sqrt{D(A_2)D(B_2)}$, în locul mediei aritmetice din relația (5) pentru a elimina unele valori negative ale energiei în exces. Aceasta duce însă la o modificare minoră a scării.

Scanned with OKEN Scanner

Figura 10-1 prezintă porțiunea cea mai bine corelată a scării relative în care fluorul are valoarea 4,0.

În ciuda utilității sale, nu am prezentat în Manual scara de electronegativitate a energiilor de legătură și nici nu am folosit termenul destul de abstract de „electronegativitate". În schimb, am pregătit terenul pentru a corela formarea legăturilor ionice cu diferențele energiei de ionizare. Această canti-

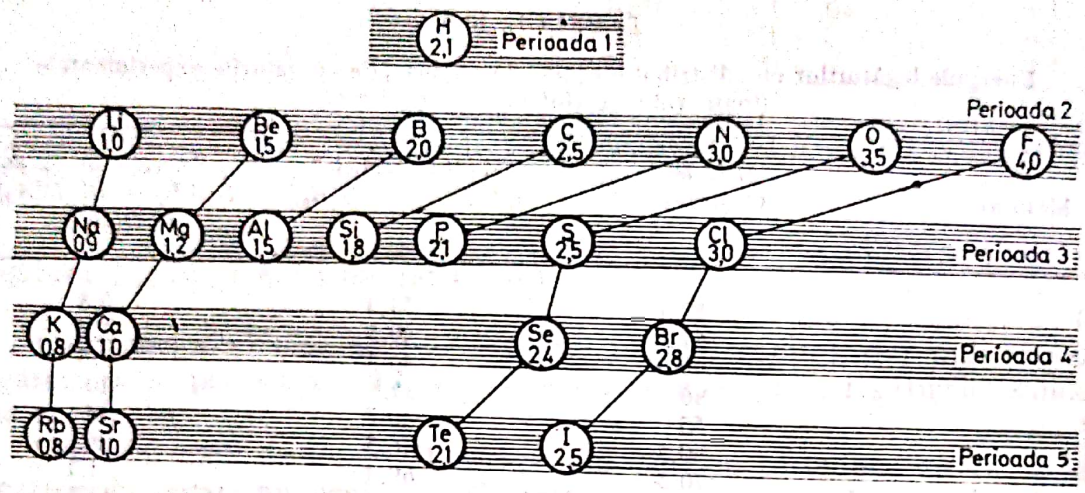


Fig. 10.1. Scara electronegativității

tate este mai clar legată de distribuția sarcinilor. Corelarea evidentă sugerează că energia de ionizare poate sta la baza definirii unei scări a electronegativității. Și într-adevăr așa este.

Utilizarea energiei de ionizare ca bază pentru electronegativitate a fost propusă de R.S. Mulliken, care a imaginat o scară care este în strînsă concordanță, în limite raționale, cu scara lui Pauling. Deoarece scara energiilor de ionizare a lui Mulliken se leagă mai clar de deplasarea sarcinilor, ea are un sens intuitiv mai evident. Această scară nu a găsit totuși larga utilizare dată scării energiilor de legătură a lui Pauling, deoarece există puține valori experimentale cunoscute ale energiilor de ionizare a ionilor negativi (adică a afinităților electronice).

Luînd în considerare electronegativitățile, se ajunge la două rezultate practice importante. În primul rînd, existența unei diferențe mari de electronegativitate permite prezicerea unei stabilități mai mari a legăturii decît cea presupusă pentru o legătură covalentă. Aceasta se va observa la anumite proprietăți, de exemplu, stabilitatea moleculară, lungimea legăturilor și frecvența de vibrație. În al doilea rînd, diferența de electronegativitate ne face să presupunem existența unui dipol electric în moleculă. Ea sugerează mărimea dipolului legăturii și indică direcția deplasării sarcinilor. Totuși, trebuie avut grijă de a stabili dacă scara de electronegativități este aplicabilă în oricare caz particular. Noțiunea este definită pe baza legăturilor simple, normale, în care fiecare atom participă cu cîte un electron la legătura constituită dintr-o pereche de electroni. Legăturile multiple, legăturile donor-acceptor de electroni și moleculele implicînd rezonanță trebuie considerate separat în ceea ce privește prezicerea distribuției sarcinilor. Ca exemple, observați că nici monoxidul de carbon, CO, și nici oxidul de azot, NO, nu au un moment de dipol apreciabil.

Scanned with OKEN Scanner

Legătura ionică

Cînd se leagă între ei atomi cu electronegativităţi foarte diferite, rezultă o distribuţie nesimetrică a sarcinilor. Am văzut că prezenţa unei asemenea separări de sarcini determină ca legătura formată să fie mai puternică decît o legătură covalentă între doi atomi. Putem, deci, să ne aşteptăm ca legătura din solidele ionice să fie foarte puternică.

Posibilitatea unei asemenea legături tridimensionale poate fi atribuită existenţei orbitalilor de valenţă vacanţi ai atomului metalic. Aceasta se poate vedea comparînd energia necesară pentru a desface o moleculă de clorură de litiu gazoasă (115 kcal/mol) cu aceea necesară pentru a desface o moleculă de clor gazos (57 kcal/mol). Legătura din clorura de litiu gazoasă este mult mai stabilă şi într-adevăr LiCl este solidă la temperatura camerei, pe cînd Cl_2 rămîne gazos. Atomul de litiu din LiCl are o capacitate de legătură reziduală prin orbitalii săi de valenţă vacanţi ceea ce, din punct de vedere energetic, favorizează agregarea moleculelor de LiCl într-un aranjament cristalin.

Aranjamentul cristalin rezultat este determinat din aceleaşi considerente ca la metale, însă cu o complicaţie suplimentară, deoarece trebuie luată în considerare distribuţia sarcinilor între litiu şi clor. Exact ca şi la litiul metalic, atomul de litiu favorizează înconjurarea sa cu mai mulţi vecini apropiaţi (astfel încît să se utilizeze orbitalii săi de valenţă), însă aceşti vecini trebuie să fie atomi de clor. Mai clar, reţeaua este mai stabilă dacă ionii pozitivi de litiu sînt înconjuraţi de ioni negativi de clor. Invers, ionii de clor ar trebui să fie în contact doar cu ioni de litiu.

Tipul de împachetare realizat prin această condiţie restrictivă depinde de dimensiunea relativă a ionilor pozitivi şi negativi. Putem cerceta această restricţie luînd în considerare structurile cristalelor ionice cu compoziţia AB. Dacă cei doi ioni A^{n+} şi B^{n-} au aproximativ aceeaşi dimensiune, va fi favorizată o împachetare cubică centrată. În această structură, fiecare atom are opt vecini apropiaţi cu sarcină opusă. Dacă se reduce însă sistematic dimensiunea ionilor pozitivi, ionii negativi ar putea eventual veni în contact unul cu altul şi atunci vor tinde să rămînă depărtaţi de ionii pozitivi. Realizarea acestui lucru va depinde în general de dimensiunile relative ale ionilor — adică de raportul celor două raze. Cînd raportul razelor devine prea mic, va fi favorizată o nouă împachetare, cu mai puţini vecini apropiaţi, reţeaua clorurii de sodiu. În această reţea, în care fiecare atom are doar şase vecini apropiaţi, ionii negativi sînt distanţaţi, iar ionii cu sarcini opuse se găsesc din nou în contact. Dacă raportul razelor este şi mai mult redus, se tinde din nou ca ionii negativi să ajungă în contact. Încă o dată, se manifestă iarăşi tendinţa substanţei de a căuta o împachetare în care fiecare atom să aibă şi mai puţini vecini apropiaţi. Dacă adoptăm modelul în care ionii sînt reprezentaţi ca sfere cu raze fixe, se poate calcula uşor raportul razelor la care să se producă asemenea schimbări ale împachetării. Valorile sînt date în tabelul 10-5.

Experimental, găsim că structurile cristaline ale halogenurilor alcaline reflectă influenţa presupusă a raportului razelor, dar corelarea este doar aproximativă. Tabelul 10-6 cuprinde douăzeci de halogenuri alcaline, cinci oxizi alcalino-pămîntoşi şi unsprezece sulfuri. Numărul de coordinaţie prezis este în concordanţă cu cel experimental doar la 20 din cele 36 de exemple.

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL 10-5

Tipurile presupuse de împachetare a cristalelor ionice AB pe baza raportului razelor

Raportul razelor $\left(\frac{\text{ion pozitiv } A}{\text{ion negativ } B}\right)$	Numărul de vecini apropiați (număr de coordinație)	Simetria în jurul ionului
1,00 până la 0,732	8	cubică (cu fețe centrate)
0,732 până la 0,414	6	octaedrică (structura NaCl)
0,414 până la 0,225	4	tetraedrică
0,225 până la 0,155	3	triunghiulară

TABELUL 10-6

Comparație între numerele de coordinație prezise și cele experimentale ale cristalelor ionice AB*

Compus	Raportul razelor	Numărul de coordinație		Compus	Raportul razelor	Numărul de coordinație	
		Prezis	Găsit			Prezis	Găsit
LiI	0,28	4	6	BeO	0,22	3 sau 4	4
LiBr	0,31	4	6	MgO	0,46	6	6
LiCl	0,33	4	6	CaO	0,71	6	6
	(0,414)			SrO	0,81	8	6
LiF	0,44	6	6	BaO	0,96	8	6
NaI	0,44	6	6				
NaBr	0,49	6	6	BeS	0,17	4	4
NaCl	0,52	6	6	MgS	0,35	4	6
KI	0,62	6	6	CoS	0,39	4	6**
KBr	0,68	6	6	ZnS	0,40	4	4
RbI	0,69	6	6				
NaF	0,70	6	6	FeS	0,41	6	6**
	(0,732)			MnS	0,43	6	4
KCl	0,73	8	6	CdS	0,53	6	4
RbBr	0,76	8	6	CaS	0,54	6	6
CsI	0,78	8	8	HgS	0,60	6	4
RbCl	0,82	8	6	SrS	0,61	6	6
CsBr	0,87	8	8				
CsCl	0,93	8	8	BaS	0,73	8	6
KF	0,98	8	6				
RbF	1,09	8	6				
CsF	1,24	8	6				

* Razele ionice sînt luate din A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry* (Chimie anorganică structurală), Clarendon Press, Oxford (1962), p. 71.

** Această structură este deosebită deoarece trei atomi metalici se găsesc destul de apropiați pentru a se considera că se leagă între ei. Aceasta este structura NiAs.

Multiplele abateri de la această corelație ne stimulează să considerăm mai îndeaproape factorii care stabilesc dimensiunea unui atom, indiferent dacă atomul comportă sau nu sarcină. Existența unei distanțe finite între două nuclee la echilibru înseamnă că energia este minimă la această distanță. Energia crește dacă nucleele se deplasează din această poziție, fie că se depărtează, fie că se apropie. La distanța de echilibru, există o compensare a forțelor de atracție și a forțelor de repulsie. Toate atracțiile (electroni aflîndu-se

Scanned with OKEN Scanner

simultan în vecinătatea a două nuclee) şi toate repulsiile (repulsiile electron-electron şi nucleu-nucleu) contribuie la stabilirea acestei compensări. Este probabil ca acelaşi lucru să se întîmple la aceeaşi distanţă aparent şi în cazul unui ion dat în diverse vecinătăţi. Toate acestea sînt foarte bine ilustrate în tabelul 10-7, care cuprinde lungimile experimentale ale legăturilor

TABELUL 10-7

Distanţele experimentale $M-X$ la halogenurile alcaline în stare gazoasă şi cristalină

Halogenura alcalină	Lungimea legăturii în gaz (Å)	Distanţa între vecinii apropiaţi din cristal (Å)	Diferenţa (Å)	Creşterea % raportat la valoarea în stare gazoasă
LiF	1,51	2,01	0,50	33
LiI	2,39	3,00	0,61	26
NaCl	2,36	2,81	0,45	19
NaBr	2,50	2,98	0,48	19
NaI	2,71	3,23	0,52	19
KCl	2,67	3,14	0,47	18
KBr	2,82	3,29	0,47	17
KI	3,05	3,53	0,48	16
CsF	2,35	3,00	0,65	28
CsI	3,32	3,95	0,63	19

anumitor halogenuri alcaline gazoase şi distanţele între vecinii apropiaţi în cristal. Se consideră că majoritatea halogenurilor alcaline gazoase au legături ionice tipice şi într-adevăr compensarea dintre atracţie şi repulsie în toate moleculele în stare gazoasă se produce în toate cazurile la o distanţă internucleară cu aproximativ o jumătate de Ångstrom mai mică decît cea găsită în cristal. Legătura mai lungă din solid este, în mod raţional, atribuită repulsiilor dintre ionii de halogen şi nu este surprinzător că lungimea legăturii din cristal nu este o funcţie simplă, ci complicată a tipurilor de ioni. Unii cercetători ţin seama de aceasta presupunînd că fiecare ion are o rază efectivă diferită pentru fiecare număr de coordinaţie.

Soluţii apoase de substanţe ionice

Una din cele mai importante proprietăţi ale substanţelor ionice este formarea de soluţii conductoare în apă. Trebuie insistat asupra importanţei dipolului electric al apei pentru explicarea stabilităţii ionilor hidrataţi. *Nu* este corect să se spună că uşurinţa de formare a ionilor în soluţie apoasă poate fi atribuită faptului că ionii erau „gata formaţi" în solid. Temperaturile de topire ridicate ale cristalelor ionice demonstrează că cristalele sînt foarte stabile, iar această stabilitate acţionează în sens contrar cu solubilitatea. Mai mult, unele cristale considerate ca fiind foarte ionice au solubilităţi extrem de mici (exemplu, CaF_2, BaF_2), pe cînd unele substanţe care formează cristale moleculare (exemplu, HCl, HBr, HI) sînt foarte solubile în apă, formînd ioni. Acidul fluorhidric, care ar trebui să fie mai ionic decît oricare din următoarele substanţe, HCl, HBr sau HI, este acidul cel mai puţin ionizat în apă. În fine, trebuie să observăm că energia necesară pentru a desface o moleculă de fluorură de litiu gazoasă cu formare de $Li^+(g) + F^-(g)$

Scanned with OKEN Scanner

este mai mare decît energia necesară pentru a o desface în atomi neutri, Li(g) + F(g). Formarea ionilor într-o soluție apoasă de sare trebuie atribuită stabilității foarte mari a ambilor ioni, pozitiv și negativ, atunci cînd sînt înconjurați de molecule de apă orientate corespunzător, și nu existenței ionului într-un cristal ionic. Invers, nu se pot menționa proprietățile electrolitice ale unei soluții apoase de sare ca o dovadă certă că sarea formează un cristal ionic.

Orientarea moleculelor de apă în jurul ionilor se numește hidratarea ionilor și acest proces este unul din cele mai importante din chimia apei. Efectul acestui grad avansat de ordonare este constatat la căldurile de hidratare. De exemplu, căldurile de hidratare ale ionilor de Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} și Ba^{2+} sînt: —570, —460, —395, —355 și, respectiv, —305 kcal/mol. În general căldurile de hidratare ionice au valori negative mari, indicînd astfel tendința spectaculoasă de realizare a unei energii minime la combinarea unui ion cu apa. Rezultatul este că ionii sînt hidratați în soluție apoasă.

Să comparăm efectele globale ale căldurii și entropiei la dizolvarea în apă a substanțelor gazoase, nepolare, pe de o parte, și a celor ionice, pe de altă parte. La gazele nepolare, ca Ar, O_2, C_2H_6, Cl_2, se observă valori negative ale lui ΔH și ale ΔS (vezi Tabelul 10-8). Valoarea negativă a lui ΔH înseamnă

TABELUL 10-8

Unele efecte ale entropiei și căldurii la dizolvare

Substanța	ΔH (kcal/mol)	ΔS (u.e.)*
Ar	—2,7	—22
O_2	—3,0	—23
C_2H_6	—4,4	—27
Cl_2	—6,0	—25

* Unitatea de entropie = cal.mol^{-1}.grad^{-1}

că se degajă căldură ca rezultat al unor noi interacțiuni care se produc în soluție. Valorile lui ΔS sînt atît de mari încît, la substanțele menționate, ΔG este pozitiv și deci dizolvarea acestor substanțe nu este favorizată. Pe de altă parte, la soluțiile ionice se constată că ΔS este pozitiv sau negativ. Cazul lui ΔS negativ este analog cu cel anterior. Pentru ca ΔG să fie negativ, ΔH *trebuie* să fie negativ — adică trebuie să se degaje căldură în cursul dizolvării. Cînd ΔS este pozitiv, ΔH poate să aibă fie semn pozitiv, fie negativ, depinzînd de mărimea relativă a lui ΔG și $T\Delta S$. Astfel, o dizolvare spontană ($-\Delta G$) poate absorbi energie ($+\Delta H$) dacă se produce o creștere suficientă a dezordinei ($T\Delta S \leqslant \Delta H$). În acest mod se produce dizolvarea $NH_4Cl(s)$ deși se absoarbe energie, deoarece există un efect suficient de mare de entropie pentru a compensa pe ΔH. Le puteți spune acum elevilor care își reamintesc Experiența 24, unde s-a observat acest efect de răcire, că „tendința spre dezordine maximă compensează abaterea de la energia minimă".

Legătura de hidrogen

Cînd un atom de hidrogen este atașat de un atom de oxigen, azot sau fluor, atomul de hidrogen își păstrează capacitatea de formare de legături suplimentare. Cea de a doua legătură se formează cel mai ușor între un

atom H și un atom electronegativ, cum este atomul de oxigen dintr-o altă moleculă. Această a doua legătură se numește legătură de hidrogen și energia sa este doar aproximativ 1/10—1/20 din valoarea unei legături chimice normale. Cu toate acestea, legăturile de hidrogen sînt foarte importante. Multe proprietăți sînt puternic influențate de formarea legăturilor de hidrogen. În special, așa-numitele proprietăți fizice ale substanțelor cu legături de hidrogen sînt net discordante în comparație cu proprietățile unor substanțe similare care nu au capacitatea de a forma legături de hidrogen. Unele din efectele observate la substanțele cu legături de hidrogen sînt:

1. Temperaturile de fierbere tind să aibă valori ridicate.
2. Temperaturile de congelare tind să aibă valori ridicate.
3. Solubilitățile sînt puternic influențate. Substanțele cu legături de hidrogen tind să se dizolve unele în altele. Deci, acizii cu legături de hidrogen (adică donori de protoni de tipul R—O—H) tind să dizolve ușor bazele cu legături de hidrogen (cum sînt cetonele). Substanțele de tipul alcoolilor tind să fie solvenți slabi pentru substanțele fără legături de hidrogen (ca hidrocarburile), deoarece pătrunderea hidrocarburii în mediul de alcool va necesita separarea moleculelor de alcool, rupînd legăturile de hidrogen.
4. Structurile cristaline sînt puternic influențate de capacitatea de formare a legăturilor de hidrogen (motivul pentru care temperaturile de topire tind să aibă valori ridicate). Este aproape o axiomă că un solid molecular capabil de a forma legături de hidrogen va avea o structură bucurîndu-se de maximum de avantaje din această posibilitate. Observați că structurile elicoidale ale macromoleculelor de tipul proteinelor reprezintă un caz special al acestei tendințe speciale.
5. Constantele dielectrice ale lichidelor cu legături de hidrogen sînt deosebit de ridicate. Unele exemple sînt H_2O, H_2O_2, HF și HCN, care au următoarele constante dielectrice: 78,5 (25°C), 73 (20°C), 83,6 (0°C) și, respectiv 158 (0°C). Valorile tipice pentru lichidele fără legături de hidrogen sînt cele ale dioxanului, benzenului, heptanului și dietil eterului, și anume 2,2; 2,3; 1,9, și, respectiv, 4,3.
6. Densitățile substanțelor cu legături de hidrogen tind să fie ridicate datorită atracției determinate de legăturile de hidrogen.
7. Viscozitățile tind să fie ridicate ca rezultat al legăturilor de hidrogen.
8. Legăturile de hidrogen în fază gazoasă provoacă abateri mari de la comportarea de gaz ideal.
9. Proprietățile termodinamice ale unei substanțe sînt afectate. Căldurile de amestecare, de topire și de vaporizare sînt modificate. Uneori, efectele entropiei sînt și mai semnificative deoarece interacțiunea legăturilor de hidrogen implică un grad avansat de ordine.
10. Cînd se formează legături de hidrogen se observă și modificări spectroscopice. Cele mai caracteristice sînt modificările observate în spectrul de vibrație. Absorbțiile caracteristice vibrației de întindere ale unei legături *A*—H sînt foarte mult alterate, cînd această grupă este legată printr-o legătură de hidrogen de o bază oarecare, *B*.
11. Alte proprietăți care suferă influențe măsurabile datorită legăturilor de hidrogen sînt masa molară aparentă, conductibilitatea acustică, compresibilitatea, tensiunea superficială, susceptibilitatea diamagnetică, rotația optică, rezonanța magnetică nucleară și conductibilitatea termică.

Explicația tradițională a existenței legăturii de hidrogen se bazează pe interacțiunea „electrostatică". Deoarece atomul de hidrogen este atașat de un alt atom *A* printr-o legătură ionică, *A*—H, există posibilitatea unei inter-

Scanned with OKEN Scanner

acțiuni suplimentare, favorizată energetic, cu un donor de electroni. Aceasta poate fi comparată cu interacțiunile între molecule polare, discutate în paragraful 17-13, cu specificarea caracteristicii unice a atomului de hidrogen de a nu poseda alți electroni în afara electronului său de valență.

Această explicație oferă un punct de plecare acceptabil pentru discutarea formării legăturii de hidrogen, dar nu cuprinde toate aspectele fenomenului. De exemplu, nu se găsește o corelare între căldura de formare a legăturii de hidrogen a unui acid dat, A—H, și dipolul electric al unei serii de baze.

Legătura de hidrogen poate fi discutată cu folos pe baza noțiunii de acid-bază Lewis sau de transfer de electroni. Protonul din A—H este un acceptor de electroni deosebit de bun și prin urmare interacționează puternic cu un bun donor de electroni (adică, o bază Lewis). Se poate stabili o clasificare utilă și selfconsistentă a tăriei bazice dacă se folosește legătura de hidrogen drept criteriu de referință în clasificare.

Cele mai spectaculoase efecte ale legăturilor de hidrogen se întîlnesc desigur în sistemele biochimice. S-a stabilit cu siguranță în prezent că legătura de hidrogen joacă un rol crucial în stabilirea configurațiilor moleculare ale unor substanțe biologice, ca proteinele și acizii nucleici. Acest domeniu important va fi tratat cu atenție în Capitolele 17 și 18.

RĂSPUNSURI LA EXERCIȚII ȘI PROBLEME

Exercițiul 10-1

Scrieți configurația electronică a Al. Cînd aluminiul formează un ion, care credeți că va fi sarcina sa electrică? Ce formulă vă așteptați să aibă compusul ionic care se formează din aluminiu și oxigen?

Răspuns

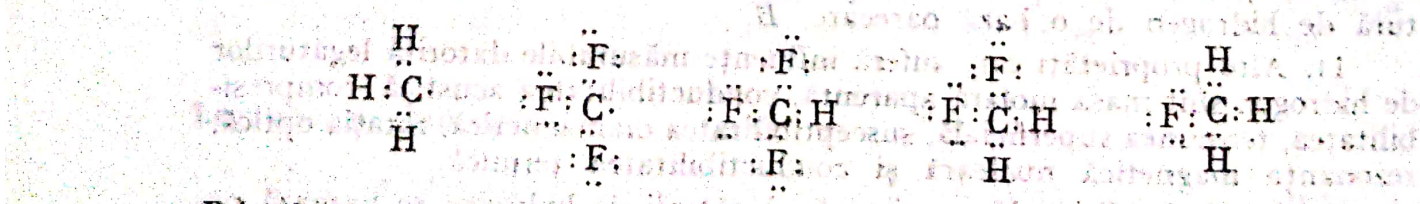
Al $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^1$

Al are trei electroni de valență; astfel, dacă îi pierde pe toți trei poate forma Al^{3+}. În acest mod, se va forma compusul Al_2O_3.

Exercițiul 10-2

Scrieți formulele următoarelor molecule, reprezentînd electronii prin puncte: CH_3, CF_3, $CHCl_3$, CH_2F_2 și CH_3F. Care din aceste molecule credeți că vor fi extrem de reactive?

Răspuns

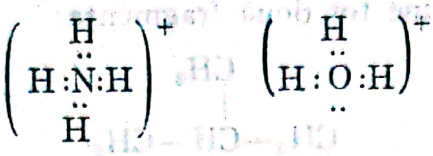


Primele două molecule vor fi probabil foarte reactive, deoarece fiecare are un electron neîmperecheat.

Exercițiul 10-3

Scrieți formulele ionilor NH_4^+ și H_3^+O, reprezentînd electronii prin puncte. Reprezentați mai întîi formulele electronice ale NH_3 și H_2O. Adăugați apoi H^+ la fiecare formulă. H^+ nu are electroni.

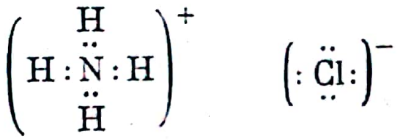
Răspuns



Exercițiul 10-4

Reprezentați formula electronică a solidului ionic clorura de amoniu, NH_4Cl, notînd electronii prin puncte.

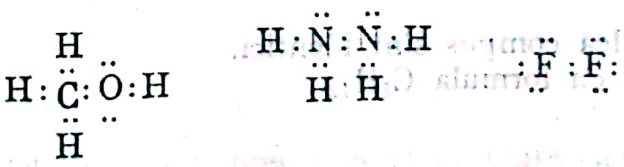
Răspuns



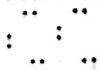
Exercițiul 10-5

Convingeți-vă singuri că formulele electronice ale CH_3OH (alcool metilic) și $NH_2—NH_2$ (hidrazină) sînt asemănătoare cu formula electronică a F_2 (fluor).

Răspuns



Dacă priviți numai punctele care reprezintă electronii, ele formează în fiecare exemplu o schemă conținînd cifra opt:



Exercițiul 10-6

Următorul compus din clasa hidrocarburilor saturate are cinci atomi de carbon. Pentru acest compus se folosește numele de *pentan*. Arătați cum se poate „naște" pentanul din fiecare din butanii izomeri. Cîți izomeri ai pentanului ar putea exista? Reprezentați toți acești izomeri.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Din *n*-butan se pot obține două fragmente:

$$H_3C—CH_2—CH_2—CH_2\cdot$$

sau

$$H_3C—CH(—CH_3)—CH_2—CH_3$$

Din *izo*butan se pot obține tot două fragmente:

$$CH_3—CH(—CH_3)—CH_2\cdot$$

sau

$$CH_3—C(—CH_3)_2\cdot$$

Cînd se adaugă un fragment $CH_3\cdot$ se obține:

$H_3C—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$ — *n*-pentan

$H_3C—CH(—CH_3)—CH_2—CH_3$ — *izo*-pentan

$CH_3—CH(—CH_3)—CH_2—CH_3$ — *izo*-pentan

$H_3C—C(—CH_3)_2—CH_3$ — neopentan

Al doilea și al treilea compus sînt identici.
Există trei izomeri cu formula C_5H_{12}.

Problema 1

Care dintre proprietățile menționate mai jos sînt caracteristice pentru un solid ionic?
(a) temperatură de topire coborîtă,
(b) conduce electricitatea în stare solidă,
(c) se dizolvă în apă formînd o soluție conținînd în majoritate ioni,
(d) se dizolvă formînd o soluție conținînd în majoritate molecule,
(e) în stare topită conduce curentul electric.

Răspuns

(c) și (e).

Scanned with OKEN Scanner

Problema 2

Ce familii de elemente tind să formeze solide ionice?

Răspuns

Metalele alcaline, metalele alcalino-pămîntoase, halogenii și elementele din grupa oxigenului.

Problema 3

Descrieți configurația electronică a atomilor de litiu și fluor, după ce au reacționat, formînd un solid ionic.

Răspuns

Litiul care are 3 electroni va pierde unul pentru a deveni Li^+ cu configurația electronică a heliului. Fluorul, avînd nouă electroni, va cîștiga unul, devenind F^-, cu configurația electronică a neonului.

Problema 4

Cîți atomi de fluor sînt necesari pentru a forma cu un atom de calciu compusul ionic fluorura de calciu?

Răspuns

Fiecare atom de fluor cîștigă cîte un electron și fiecare atom de calciu cedează doi electroni; de aceea, pentru un atom de calciu este nevoie de doi atomi de fluor.

Problema 5

Scrieți formulele empirice, presupunînd că toate elementele menționate reacționează formînd compuși ionici. Se dau numerele atomice pentru a vă ajuta să localizați elementele în Tabelul Periodic.

(a) Al(13) și S(16)
(b) Mg(12) și N(7)
(c) Ba(56) și At(85)
(d) Fr(87) și O(8)
(e) Ra(88) și I(53)

Răspuns

(a) Al_2S_3
(b) Mg_3N_2

Scanned with OKEN Scanner

(c) $BaAt_2$
(d) Fr_2O
(e) RaI_2

Problema 6

Adăugați termenul de energie, E, la ecuațiile:

(a) $K \longrightarrow K^+ + e^-$

(b) $K^+ + I^- \longrightarrow KI$

Răspuns

(a) $K + E \longrightarrow K^+ + e^-$

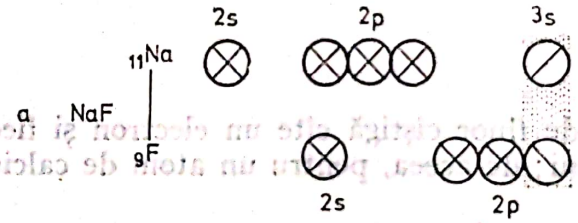
(b) $K^+ + I^- \longrightarrow KI + E$

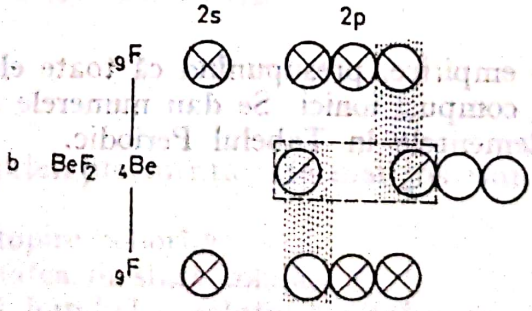
Problema 7

Reprezentați orbitalii:

(a) fluorurii de sodiu, NaF
(b) fluorurii de beriliu, BeF_2

Răspuns

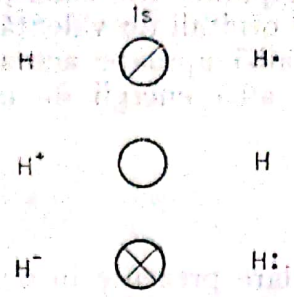




Problema 8

Faceți reprezentarea electronilor prin orbitali și prin puncte pentru H, H^+ și H^-.

Răspuns



Problema 9

Ce tip de legătură credeți că există în MgO? Justificați răspunsul.

Răspuns

Indicația asupra tipului de legătură se capătă din energia de ionizare. Acestea se găsesc la p. 123 din Manual.

Mg	175,2 kcal/mol
O	314

Prin urmare, este de așteptat ca legătura să fie preponderent ionică în MgO (atomii au energii de ionizare foarte diferite).

Problema 10

Arătați că NaF și MgO sînt compuși izoelectronici. Credeți că temperaturile lor de topire vor fi apropiate sau foarte diferite?

Răspuns

$$Na:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}: \qquad Mg:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:$$

MgO va avea temperatură de topire mai ridicată decît NaF. Mg^{2+} și O^{2-} au sarcină dublă față de Na^+ și F^- și deci ei se atrag mai puternic. Valorile sînt 992°C pentru NaF și 2800°C pentru MgO.

Problema 11

În general, care sînt condițiile care determină ca doi atomi să se combine formînd:

(a) o legătură preponderent covalentă?
(b) o legătură preponderent ionică?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

În fiecare caz trebuie îndeplinite trei condiții: energie mai scăzută, electroni de valență disponibili și orbitali de valență parțial completați. În plus,
(a) cei doi atomi trebuie să aibă aproape aceeași energie de ionizare;
(b) cei doi atomi trebuie să aibă energii de ionizare foarte diferite.

Problema 12

Care sînt speciile moleculare prezente în neon, argon, kripton și xenon în stare gazoasă? Justificați răspunsul.

Răspuns

Ne, Ar, Kr și Xe sînt gaze rare în care speciile în stare gazoasă sînt atomi izolați. Acest lucru se datorează faptului că orbitalii lor de valență sînt complet ocupați. Neavînd orbitali de valență parțial completați, nu au capacitate de formare de legături.

Problema 13

Ce condiție energetică trebuie să fie îndeplinită pentru a se forma o legătură chimică între doi atomi care se apropie unul de altul?

Răspuns

Energia atomilor trebuie să fie mai mică după ce s-au apropiat, decît atunci cînd se află la o distanță mai mare.

Problema 14

Ce condiții trebuie să îndeplinească orbitalii de valență și electronii de valență pentru a forma o legătură chimică între doi atomi care se apropie unul de altul?

Răspuns

(a) La cel puțin unul dintre atomi, *trebuie să existe electroni de valență disponibili.*
(b) La cel puțin unul dintre atomi, *trebuie să existe orbitali de valență parțial completați sau vacanți.*

Partea scrisă cursiv din răspuns este suficientă, dar răspunsul complet este mult mai cuprinzător. De exemplu, în răspunsul complet sînt incluse toate legăturile chimice de mai jos.

$H + H \longrightarrow H_2$

$H + H^+ \longrightarrow H_2^+$ (legătură de un electron)

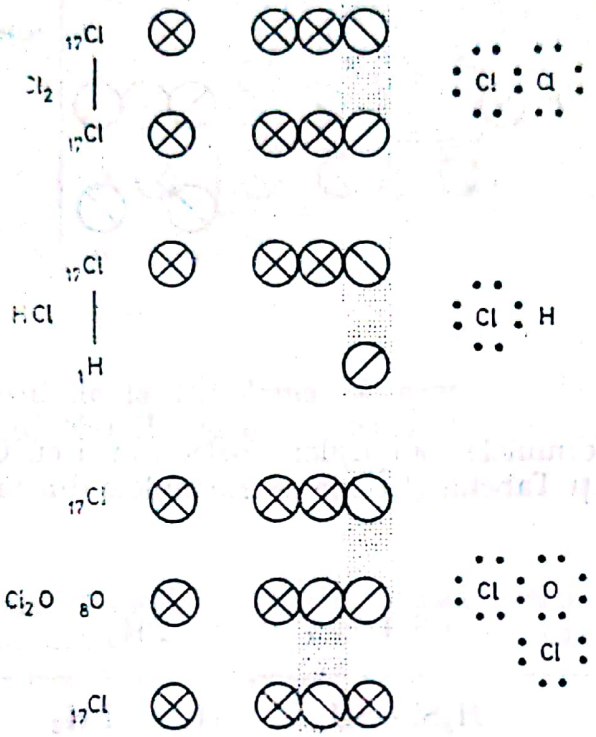
$BF_3 + NH_3 \longrightarrow F_3BNH_3$ (legătură acceptor de electroni-donor de electroni sau reacție acid-bază Lewis)

Scanned with OKEN Scanner

Problema 15

Reprezentați electronii din următoarele molecule prin orbitali și prin puncte: Cl_2, HCl, Cl_2O.

Răspuns



Problema 16

Reprezentînd electronii prin puncte, arătați o grupare OH neutră, una cu sarcină negativă și una cu sarcină pozitivă.

Răspuns

$$:\ddot{O}:H \qquad \left[:\ddot{O}:H\right]^{-} \qquad \left[:\ddot{O}:H\right]^{+}$$

neutră cu sarcină negativă cu sarcină pozitivă

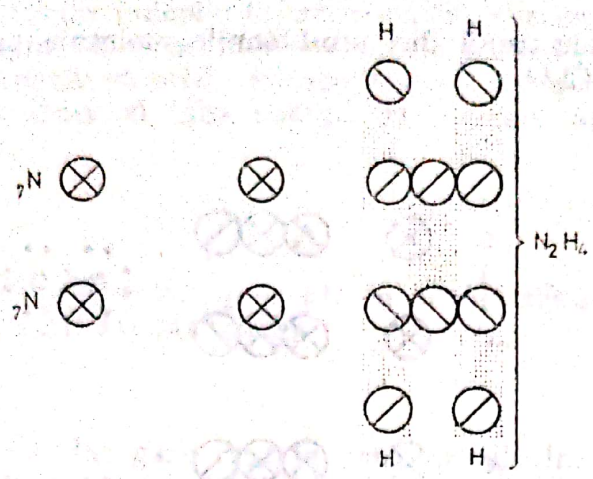
Reactivitățile probabile ale acestor specii indică de ce OH^- este cea mai importantă din punct de vedere chimic.

Problema 17

Faceți reprezentarea prin orbitali a moleculei N_2H_4, hidrazina.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns



Problema 18

Reprezentați formulele compușilor izoelectronici cu Cl_2, notînd electronii prin puncte. Folosiți Tabelul Periodic și exemplele din tabelul 10-7.

Răspuns

	Cl	SH	PH_2	SiH_3
SiH_3	$H_3Si—Cl$ clorosilan	$H_3Si—SH$ tiosilan	$H_3Si—PH_2$ sililfosfină	$H_3Si—SiH_3$: disilan
PH_2	$H_2P—Cl$ clorofosfină	$H_2P—SH$	$H_2P—PH_2$ difosfină	
SH	HS—Cl	HS—SH disulfură de hidrogen		
Cl	Cl_2 clor			

Au fost denumiți compușii cunoscuți. În fiecare compus, ceilalți atomi în afară de hidrogen, au aceeași structură cu opt electroni. Vezi răspunsul la exercițiul 10-5 de la p. 285.

Problema 19

Știind orbitalii folosiți de carbon pentru a forma legături, referiți-vă la Tabelul Periodic pentru a prezice formula clorurii de siliciu. Ce orbitali folosește siliciul pentru formarea de legături?

Răspuns

$SiCl_4$

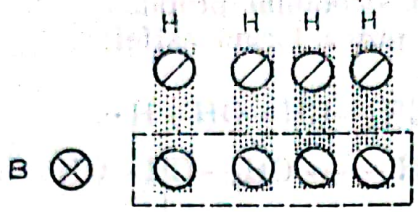
Siliciul folosește orbitalii $3s$ și $3p$ pentru a forma patru legături.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 20

Ionul de borohidrură, BH_4^-, poate fi considerat ca o combinație a BH_3 cu ionul H^-. Faceți reprezentările ionului de borohidrură prin orbitali și apoi notînd electronii prin puncte.

Răspuns



Problema 21

Folosiți răspunsul de la Problema 20 pentru a descrie legăturile din borohidrura de sodiu, $NaBH_4$, și din hidrura de litiu și aluminiu, $LiAlH_4$.

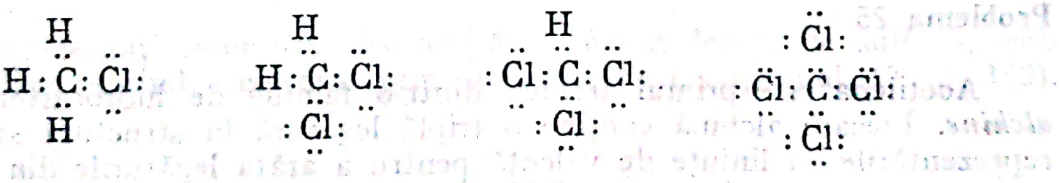
Răspuns

În acești compuși, $NaBH_4$ și $LiAlH_4$, există legături ionice între ionul de metal alcalin și ionii poliatomici de hidrură. Compușii se dizolvă sau reacționează cu apa, ca mulți alți compuși ionici.

Problema 22

Reprezentați formulele electronice ale următoarelor molecule, notînd electronii prin puncte: CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4.

Răspuns



Problema 23

În paragraful 10-4 am arătat cum se poate deriva familia de hidrocarburi C_nH_{2n+2} din metan. Familii similare de compuși se pot deriva din alcoolul metilic.

(a) Arătați cum pot rezulta alcoolii etilic și propilic, C_2H_5OH și C_3H_7OH, din alcoolul metilic, CH_3OH.

(b) Cîți izomeri ar putea exista pentru alcoolul propilic?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

(a) $H_3COH \longrightarrow \cdot CH_2OH + H\cdot$

$H_3C\cdot + \cdot CH_2OH \longrightarrow H_3C{-}CH_2OH$ alcool etilic

$H_3C{-}CH_2OH \longrightarrow \cdot CH_2{-}CH_2OH + H\cdot$

$H_3C\cdot + \cdot CH_2{-}CH_2OH \longrightarrow H_3C{-}CH_2{-}CH_2OH$ alcool *n*-propilic

(b) Există doi izomeri ai alcoolului propilic.
Cel de al doilea s-ar putea forma astfel:

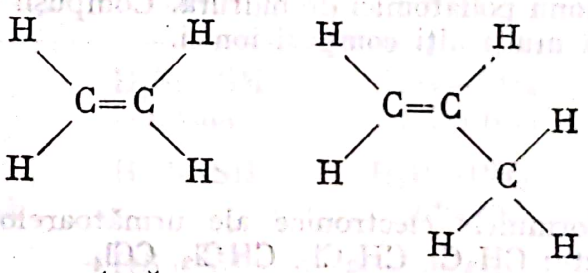
$H_3C{-}CH_2OH \longrightarrow CH_3{-}\dot{C}H{-}OH + H\cdot$

$H_3C\cdot + CH_3{-}CH{-}OH \longrightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}OH$ alcool *izo*propilic

Problema 24

Etena este primul termen dintr-o familie de hidrocarburi numite *alchene*. Fiecare alchenă conține în structura sa o dublă legătură. Folosiți reprezentările prin linii de valență pentru a arăta legăturile din etenă și propenă, C_3H_6.

Răspuns

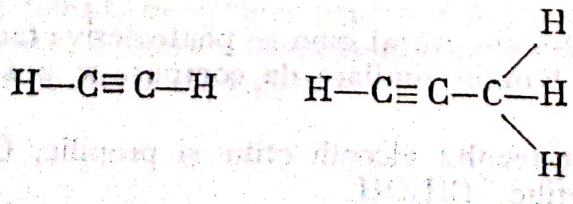


etenă propenă

Problema 25

Acetilena este primul termen dintr-o familie de hidrocarburi numite *alchine*. Fiecare alchină conține o triplă legătură în structura sa. Folosiți reprezentările cu liniuțe de valență pentru a arăta legăturile din următorii compuși: acetilena și propina, C_3H_4.

Răspuns



acetilenă propină

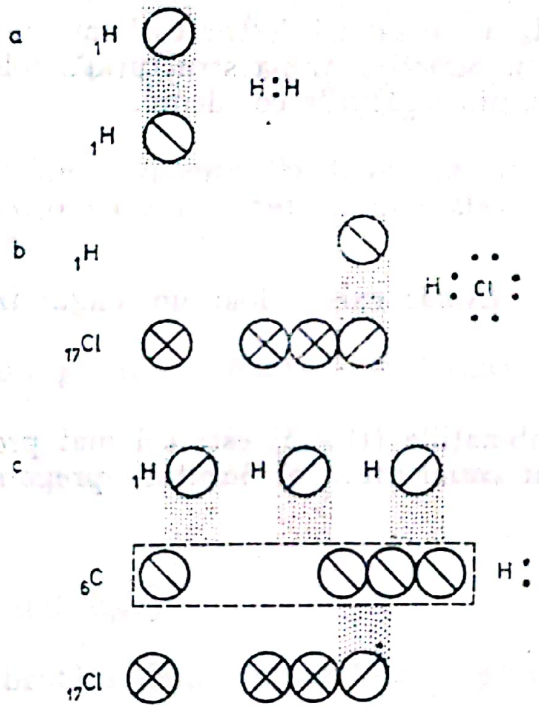
PROBLEME PROPUSE PENTRU TEST

Următoarele întrebări sînt propuse pentru o probă de control la care se permite folosirea Manualului. Ele sînt mai multe decît este necesar și de aceea trebuie efectuată o selecție.

1. Reprezentați electronii prin orbitali și prin puncte la fiecare din următoarele molecule:

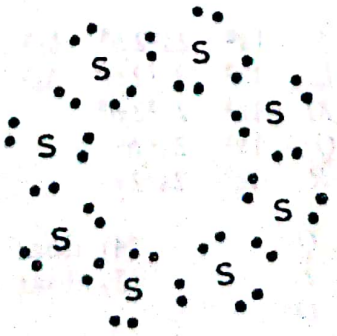
(a) H_2
(b) HCl
(c) CH_3Cl

Răspuns



2. Reprezentați structura electronică a unei molecule de sulf, S_8, sub formă ciclică, notînd electronii prin puncte. (Vezi Capitolul 17, p. 355).

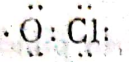
Răspuns



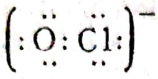
Scanned with OKEN Scanner

3. Folosind metoda de reprezentare a electronilor prin puncte, arătați structura speciei neutre OCl și a ionului OCl^-. Care este specia mai reactivă? De ce?

Răspuns



OCl neutru

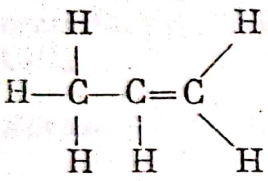


OCl^-

Specia neutră OCl este mai reactivă deoarece are un orbital completat pe jumătate. Elevii se pot întreba dacă există compusul Cl—O—O—Cl. Deși existența sa este formal posibilă prin cuplarea electronilor neîmperecheați a două grupe OCl, compusul Cl_2O_2 nu este stabil.

4. Propena, C_3H_6, are o catenă de trei carboni, cu o dublă legătură între doi carboni învecinați. Scrieți formula structurală, folosind liniuțele de valență pentru a reprezenta legăturile covalente.

Răspuns



(*Notă*: există doar un singur izomer)

5. Care din combinațiile (1)—(5) este cel mai probabil să formeze (a) legături preponderent covalente? (b) legături preponderent ionice?

(1) potasiu-clor
(2) oxigen-oxigen
(3) hidrogen-carbon
(4) cesiu-fluor
(5) clor-fluor

Răspuns

(a) 2, 3, 5
(b) 1, 4

6. Folosiți configurațiile electronice ale următorilor atomi neutri pentru a scrie formulele empirice ale substanțelor stabile conținînd elementele

J	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^2$
L	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^1$
M	$1s^2$	$2s^22p^6$	
Q	$1s^2$	$2s^3p^5$	
R	$1s^2$	$2s^22p^1$	

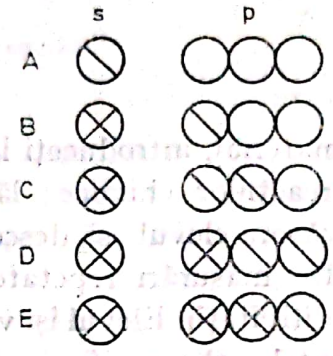
(1) *L* și *Q*
(2) *Q* și *R*
(3) *J* și *Q*
(4) doar *M*
(5) doar *Q*

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

(1) LQ
(2) RQ_3
(3) JQ_2
(4) M
(5) Q_2

Pentru a răspunde la întrebările 7—10, considerați reprezentările prin orbitali ale electronilor de valență ai următoarelor elemente:



7. Se pot forma solide covalente (la temperaturi suficient de joase) din anumite elemente cu oricare din configurațiile electronice arătate. Dați cîte un exemplu din fiecare.

Răspuns

A. H_2. *B*. Bor, *C*. Carbon, grafit sau diamant. *D*. Oxigen, sulf, seleniu, telur. *E*. Oricare halogen.

8. Care combinație de două elemente poate forma un solid ionic?

Răspuns

AE, A_2D, BE_3 și probabil A_2D_2.

9. Scrieți formula brută a unui compus format prin combinarea lui *C* cu *D*.

Răspuns: CD_2

10. Scrieți formula brută a unui compus format prin combinarea lui *D* cu *E*.

Răspuns: DE_2

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 11

EFECTE ENERGETICE ÎN REACȚIILE CHIMICE

SCOP ȘI METODICĂ

În prezentarea acestui material, introduceți ideea că variațiile de energie sînt o parte integrantă a reacțiilor chimice; lăsați apoi ca experiența să furnizeze exemplele pe baza cărora elevul „să descopere" relația de aditivitate. La sfîrșit, explicați că multe măsurări repetate, de tipul celor efectuate de elev, confirmă „legea" aditivității. Elevul își va reaminti experiența efectuată și va apela la cunoștințele sale specifice pentru a înțelege această lege. Evitați procedeul invers, regula axiomatică, „deoarece energia se conservă, suma căldurilor de reacție nr. 1 și nr. 2 trebuie să fie egală cu nr. 3".

REZUMAT

Se folosește reacția apei în stare de vapori pentru a demonstra diferența căldurilor de reacție la diverse reacții (11-1) și pentru a găsi o definiție utilizabilă a conținutului caloric H și ΔH (11-2).

Măsurarea căldurii este efectuată prin calorimetrie (11-3).

Paragraful 11-4 arată aditivitatea căldurilor de reacție.

Se discută conservarea energiei prin interconversia energie cinetică-energie potențială (11-5).

Se prezintă tipurile de mișcări moleculare (11-6).

Paragraful 11-7 este o scurtă recapitulare.

NOȚIUNI NOI

1. Reacțiile chimice implică energie.
2. Legea aditivității căldurilor de reacție.
3. Tipurile de energie și legea conservării energiei.
4. Energia chimică se stochează în moleculă.
5. Conținutul caloric al compușilor chimici, căldura de reacție, ΔH.
6. Mărimile relative ale energiei implicate în transformările de fază, transformările chimice și transformările nucleare.

Scanned with OKEN Scanner

Paragraful din text	Tema şi alte lucrări	Exerciţii	Probleme		
			Uşoare	Medii	Grele
11—1	Căldura în reacţii		1	2, 3	
11—2	Conţinutul caloric		4		
11—3	Măsurarea căldurii de reacţie		5, 6	7, 8	9
	Exp. 26. Căldura de reacţie				
11—4	Aditivitatea lui ΔH	1—5	10, 11, 20 21	13, 14, 16, 19, 22, 23, 24	12, 15, 17, 18, 25
	* Exp. 27. Căldura de reacţie $Mg+O_2$				
11—5	Conservarea energiei			26, 27, 30, 30, 31	28, 29
11—6	Transformările energiei			32	
11—7	Recapitulare				

* Plasarea experienţei 27 nu este strict condiţionată, cu excepţia faptului că ea trebuie făcută după experienţa 26.

TRATARE

11—1. Energia calorică şi reacţiile chimice

Ideea că reacţiile chimice pot degaja căldură nu este nouă pentru elev. El îşi poate reaminti arderea lemnului, combustia alimentelor în propriul său corp, motorul de automobil care se încălzeşte. Deoarece elevul nu se gîndeşte la aspectul cantitativ şi reproductibil, este puţin probabil că el va fi capabil să dea exemple de reacţii care absorb energie. Pentru a găsi exemple utilizabile în clasă, uitaţi-vă într-un manual la termenii căldură de formare, căldură de combustie, căldură de reacţie etc., sau vedeţi paragraful de termochimie dintr-un tratat de chimie fizică. Bineînţeles că elevul ştie din experienţele efectuate de el, că unele reacţii chimice produc energie, Experienţa 25, şi că unele transformări de fază absorb căldură, Experienţele 13 şi 14 — căldura de topire. Experienţa 24 prezintă cîteva exemple de efecte calorice exo- şi endoterme în reacţii şi soluţii.

Este momentul potrivit de a recapitula de ce scriem (g), (*l*), (s) sau (aq) după simbolurile unor specii. Întrebaţi pe elevi ce diferenţe ale efectelor calorice sînt de aşteptat în reacţiile:

$$C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$$

$$\Delta H = (-26{,}4) + (0) - (0) - (-57{,}8) = 31{,}4 \text{ kcal} \qquad (1)$$

$$C(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$$

$$\Delta H = (-26{,}4) + (0) - (0) - (68{,}3) = 41{,}9 \text{ kcal} \qquad (2)$$

A doua reacţie absoarbe cu 10,5 kcal mai mult decît prima. Această valoare este egală cu căldura de vaporizare a apei lichide.

Scanned with OKEN Scanner

Există posibilitatea de a confunda simbolurile: H înseamnă conținutul caloric, iar H reprezintă un atom de hidrogen. Vom folosi pe H (conținutul caloric) doar pentru a fixa ideile; în practică, important este ΔH. Așadar, pericolul de confuzie este redus, iar modul de tipărire diferit micșorează probabilitatea de a face încurcături.

11—2. Conținutul caloric al unei substanțe

Se prezintă o definiție practică a lui ΔH. Definiția lui ΔH este simplă, însă convenția semnului este *arbitrară*. Asta înseamnă că diferența *ar putea* fi

$$\begin{pmatrix}\text{conținutul caloric}\\ \text{al reactanților}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{conținutul caloric}\\ \text{al produșilor de reacție}\end{pmatrix}$$

însă ΔH, așa cum este definit în carte, este foarte clar. Aceasta este singura sa pretenție de a fi „corect".

Se folosesc două metode de exprimare a lui ΔH. Ele sînt explicate mai jos, dar mai întîi să facem unele comentarii. Metoda de exprimare are doar o importanță minoră, în comparație cu noțiunea de conținut caloric. Din acest motiv, nu faceți prea mult caz de convenții. Folosiți-le în mod normal, menționînd eventual raționamentul făcut.

O reacție *exotermă* se scrie:

$$A + B = C + 20 \text{ kcal}$$

sau

$$A + B = C \quad \Delta H = -20 \text{ kcal} \tag{3}$$

O reacție *endotermă* se scrie:

$$D + E + 30 \text{ kcal} = F$$

sau

$$D + E = F \quad \Delta H = +30 \text{ kcal} \tag{4}$$

În prima formă, poziția termenului de energie arată tipul de reacție; în cea de a doua formă, se folosește semnul pentru a indica tipul de reacție. Ambele forme se întîlnesc în literatură și sînt folosite de chimiști.

11—3. Măsurarea căldurii de reacție

Se discută unele detalii ale calorimetrelor mai complexe. Există o mulțime de detalii mecanice. Puteți comenta natura calitativă a „măsurării" căldurii (chiar și prin simț) în experiențele 14 și 24; aparatura ceva mai bună folosită în experiența 25 și tehnica îmbunătățită folosită în experiențele 26 și 27. Aceste comentarii se vor folosi pentru a ajunge la discutarea calorimetrelor mai perfecționate. Dar, deoarece asemenea calorimetre au fost construite pentru anumite reacții specifice, ele vor varia firește considerabil. Dacă vreți, puteți să-i puneți pe elevi să sugereze diferitele caracteristici care

Scanned with OKEN Scanner

pot fi cerute unui calorimetru destinat să măsoare căldurile de reacție implicînd:

(a) doar soluții;
(b) gaze la presiuni înalte;
(c) substanțe chimice foarte reactive (HNO_3, $F_2(l)$, HF etc.);
(d) cantități mici de substanțe chimice.

Urmează
Exp. 26. CĂLDURA DE REACȚIE

11—4. Aditivitatea căldurilor de reacție

Experiența 26 are drept scop să ilustreze aditivitatea căldurilor de reacție, cît și de a da elevului primele noțiuni de calorimetrie. Se presupune că elevul va efectua experiența înainte de a se discuta legea.

Observațiile făcute de elev în experiența 26 servesc ca punct de plecare. Evitați totuși o discuție lungă a surselor de erori și diversele efecte calorice ale soluțiilor de concentrații diferite. Linia de atac pleacă aici de la experiența personală a elevului prin numărul mare de teste similare (făcute cu mult mai multă precizie) către noțiunea unitară — *legea aditivității căldurilor de reacție.* Folosiți și alte exemple.

Aplicarea legii poate fi demonstrată pînă la capăt printr-o discuție cum ar fi următoarea. Căldura multor reacții nu este ușor de măsurat. Trebuie să fie o reacție definită care să nu sufere alte modificări pe măsură ce are loc. Reacția mai trebuie să se desfășoare cu o viteză potrivită (nici prea repede și nici prea lent). Cu toate acestea, aplicarea caracterului de aditivitate a căldurilor de reacție ne permite să calculăm valorile pentru reacțiile care nu se supun condițiilor puse. De exemplu, carbonul nu se poate arde în oxigen pentru a forma doar monoxid de carbon (rezultă și ceva CO_2), deci, căldura de reacție pentru $C(s) + 1/2O_2(g) = CO(g)$ nu se poate măsura direct. Folosind principiul aditivității și încă două ecuații, putem calcula ușor pe ΔH dorit.

$$C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 94{,}0 \text{ kcal}$$
$$-(CO(g) + 1/2O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 67{,}6 \text{ kcal})$$
$$C(s) + 1/2O_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + 26{,}4 \text{ kcal}$$

Urmează
Exp. 27. CĂLDURA DE REACȚIE, $Mg + O_2$

11—5. Conservarea energiei

Acest paragraf are drept scop de a-l ajuta pe elev să înțeleagă că energia cinetică și potențială sînt două tipuri diferite de energie, fiecare putîndu-se manifesta în mai multe forme. Legea conservării energiei se dezvoltă ca o

Scanned with OKEN Scanner

regularitate care exprimă toate rezultatele cunoscute pînă în momentul de față.

Cei mai mulți elevi au auzit afirmația „energia se conservă" exprimată de multe ori ca o axiomă. Scopul nostru este de a explica legea și de a demonstra importanța sa. De fapt, această lege nu este diferită de alte exprimări ale unor regularități. Vrem însă să o plasăm în adevărata sa perspectivă; ea este o generalizare importantă, dar care a fost dedusă în același mod ca toate celelalte expresii de acest fel. Ea a mai fost modificată înainte și, probabil, că va mai suferi unele modificări.

11—6. Compararea transformărilor de energie

Elevul a mai întîlnit ideea de stocare a energiei la fierberea unui lichid. Poate că vreți să-i reamintiți aceasta. Toate dispozitivele care lucrează cu aburi depind de recuperarea unei părți din energia stocată cînd se răcește gazul.

Acest paragraf face o descriere microscopică a modului în care se stochează energia — în diverse mișcări ale atomilor. Se mai prezintă și alte moduri de păstrare a energiei. În paragraful *Discutarea principiilor de bază* se fac unele comentarii asupra modului în care au fost deduse descrierile.

Manualul arată elevilor mărimile energiilor implicate în diverse tipuri de transformări descriind condițiile care sînt prevalente, pe măsură ce substanța se încălzește — începînd cu transformările de fază, continuînd apoi cu transformările chimice care implică formarea și/sau ruperea legăturilor pe măsură ce se continuă încălzirea la temperaturi mai ridicate și, final, dezagregarea nucleului însuși la energii de circa 10^9 ori cele ale reacțiilor chimice obișnuite.

Elevii pot fi îndrumați în această fază să considere tăriile relative ale tipurilor de forțe implicate în menținerea într-un tot a moleculelor, atomilor și particulelor nucleare. Această problemă se va discuta mai în amănunt în capitolele care urmează.

11—7. Recapitulare

MATERIAL SUPLIMENTAR

Articole

Căldura în general: Întregul număr din septembrie 1954 al *Scientific American* este dedicat căldurii, măsurării și aplicațiilor sale. Pag. 58—60 se ocupă cu teoria cinetică a căldurii. Pag. 84—132 se ocupă cu termochimia.

Cărți

Mitchell Wilson, ENERGY (*Energia*), Time Inc., New York (1963). Această carte, bine ilustrată, se ocupă cu toate tipurile de energie. Se dau multe exemple legate de viața din jurul nostru. Se ocupă și de multe alte probleme, în afara acestui capitol. Bună pentru informații interesante pentru elevi.

Scanned with OKEN Scanner

DISCUTAREA PRINCIPIILOR DE BAZĂ

O întrebare dificilă pentru chimiști este: Care este forța motrice a unei reacții chimice; adică, de ce au loc reacțiile? Răspunsul exact la această întrebare este deseori destul de dificil de dat pentru anumite reacții și este relativ complicat pentru toate reacțiile în general. Răspunsul trebuie să fie legat de transformările de energie care însoțesc reacțiile, deoarece toate reacțiile chimice prezintă asemenea transformări energetice. Într-adevăr, cele mai multe reacții, cu care se va familiariza elevul, degajă căldură. În capitolul 11 vă veți ocupa cu metodele de măsurare și de calcul al bilanțului de energie în reacțiile chimice. Aceasta ne duce la o întrebare oarecum mai limitată (dar importantă): De ce îi interesează pe chimiști căldura de reacție? Un motiv ar fi că importanța practică a multor reacții este legată de eliberarea de energie. Un alt motiv este că modificarea energiei este unul din cei doi factori (cel de al doilea este modificarea dezordinei) care determină reacțiile. În Capitolele următoare vom studia cum corelează chimiștii bilanțul energetic și modificările dezordinei, cu întrebarea de ce au loc reacțiile.

În continuare se vor discuta următoarele probleme:

Aditivitatea căldurilor de reacție
Descrierea microscopică a conținutului caloric
Calorimetrie
Unele convenții în exprimarea căldurilor de reacție

Aditivitatea căldurilor de reacție

Deoarece căldurile de reacție pot fi măsurate direct, elevul se poate întreba asupra utilității unui sistem de calcul al acestor călduri de reacții. Trebuie insistat asupra faptului că unele reacții fie decurg prea lent pentru a fi măsurate și studiate în calorimetru, fie nu decurg cu formarea unui singur set de produși. Sînt date în continuare două probleme care ilustrează aceste lucruri.

Acetilena reacționează formînd benzen după reacția

$$3\ C_2H_2(g) \rightleftharpoons C_6H_6(l)$$

Chiar în prezența catalizatorilor, reacția decurge prea lent pentru a putea măsura în mod convenabil căldura sa. Conținuturile calorice ale benzenului și acetilenei sînt 13,1 și, respectiv, 54,3 kcal/mol. Așadar, căldura de reacție a acetilenei cu formare de benzen este

$$\Delta H = 13{,}1\ \text{kcal} - 3 \times 54{,}3\ \text{kcal} = -149{,}8\ \text{kcal/mol}\ C_6H_6$$

Cînd azotul reacționează cu oxigenul, principalul produs este NO_2 și nu NO. Cum putem afla căldura de reacție pentru formarea NO? NO gazos reacționează ușor cu O_2 conform reacției:

$$NO(g) + 1/2O_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g)$$
$$\Delta H = -13{,}5\ \text{kcal/mol NO}$$

care se poate combina cu

$$1/2N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g)$$
$$\Delta H = 8{,}1\ \text{kcal/mol}\ NO_2$$

pentru a da

$$1/2\ N_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightleftharpoons NO(g)$$

$$\Delta H = 8{,}1\ \text{kcal} + 13{,}5\ \text{kcal} = 21{,}6\ \text{kcal/mol NO}$$

Alte exemple de probleme de acest tip sînt date în majoritatea cărților de chimie fizică.

Un alt avantaj al metodei de calcul este că în practică nu este ușor de a măsura pe ΔH, chiar atunci cînd reacția se pretează la acest lucru. Vezi paragraful despre *Calorimetrie*.

Descrierea microscopică a conținutului caloric

Se pot prezenta elevului unele date despre cum se stochează căldura în diverse mișcări ale atomilor, în pozițiile relative ale moleculelor unele față de altele și în structura nucleară a atomului. Aceste concluzii rezultă din experiențe pe care nu le-am putut încă prezenta elevilor pînă acum. Ele vor fi prezentate mai tîrziu, mai ales în Capitolul 16. Pe scurt ele sînt următoarele.

Spectrele în infraroșu și de microunde pot fi explicate pe baza vibrației și rotației moleculare. Spectrele în ultraviolet (UV) și vizibil rezultă din modificări ale aranjamentelor electronilor. Asemenea rezultate stau la baza principiilor fundamentale ale descrierii structurii moleculare făcută în acest curs.

Termochimia — aspectul experimental al subiectului din Capitolul 11 — indică datele privitoare la energia legăturii chimice. În prezent, începem să obținem informații despre nivelele de energie din nucleu, cu ajutorul diverselor acceleratoare.

Calorimetria

Măsurarea cu mare exactitate a căldurii unei reacții chimice s-a dovedit a fi uneori o performanță experimentală foarte dificilă. Reamintiți-vă că scopul este de a măsura toată căldura degajată în reacție. Căldura degajată produce mai multe lucruri: mărește temperatura (a) a produșilor de reacție (și chiar și a reactanților înșiși, dacă reacția este lentă); (b) a apei din calorimetru; și (c) a componentelor calorimetrului — agitator, vas, termometru etc. În plus, o parte din căldură se pierde sau se cîștigă din mediu. În calorimetria simplă, așa cum este ea efectuată în experiența 26, unele din aceste efecte de căldură sînt considerate în ansamblu, iar altele sînt neglijate, ceea ce explică parțiala eroare experimentală inerentă.

În calorimetria în soluție diluată se speră că efectele căldurilor specifice ale reactanților asupra capacității calorice a apei se compensează între ele. Se obișnuiește să se efectueze o reacție al cărui efect caloric este cunoscut și se presupune că diferența între căldura de reacție obținută și cea cunoscută este căldura absorbită de calorimetru și de părțile sale componente. Această căldură absorbită se numește capacitatea calorică a calorimetrului.

În calorimetria de precizie, chimistul trebuie să țină seama de căldura pierdută sau cîștigată din mediu. Această căldură poate fi calculată din reprezentarea vitezei experimentale cu care calorimetrul își schimbă căldura cu mediul, atît la începutul, cît și la sfîrșitul reacției. Asemenea date pot fi folosite pentru a extrapola la temperaturile de reacție inițiale și finale exacte.

Scanned with OKEN Scanner

Cînd se impune o precizie maximă, nu se folosește metoda de mai sus pentru corectarea pierderii de căldură. Reacția se efectuează în condiții *adiabatice*, adică în asemenea condiții în care nu se pierde și nici nu se cîștigă căldură din mediu. Condițiile adiabatice sînt realizate de obicei așezînd calorimetrul într-un vas vidat, cu un ecran metalic care poate fi încălzit electric. Se furnizează ecranului energie electrică cu o viteză care să mențină o temperatură egală cu aceea a calorimetrului, care astfel nici nu pierde și nici nu cîștigă căldură.

Trebuie menționat că valorile căldurilor de reacție măsurate la presiune constantă (ΔH_p) diferă de căldurile măsurate la volum constant (ΔH_v). Această diferență rezultă deoarece un gaz care se dilată la presiunea atmosferică efectuează un lucru și pierde energie. În acest caz, ΔH_p este mai pozitiv decît ΔH_v. Într-o reacție exotermă, ΔH_p are o valoare negativă mai mică. O probă de gaz care este comprimată cîștigă energie deoarece efectuează un lucru. În acest caz ΔH_p este mai puțin pozitiv decît ΔH_v. Căldurile date în Manual se referă la reacțiile măsurate la presiune constantă. La reacțiile care au loc în fază solidă și lichidă, efectul presiunii este de obicei nesemnificativ, deoarece variația de volum, ΔV, este foarte mică. La reacțiile care au loc în fază gazoasă, diferența poate deveni apreciabilă. Unii elevi ar putea dori să afle mai multe detalii despre modul în care sînt corelate dilatarea și contracția sistemului de reacție cu variațiile corespunzătoare de energie. Acest lucru poate fi realizat arătîndu-se ordinele de mărime ale lui $P\Delta V$.

Lucrul efectuat de sistem poate fi definit prin ecuația

$$w = P\Delta V$$

Deoarece presiunea se definește ca forță pe unitatea de suprafață, F/L^2, și volumul ca lungime la cub, L^3, ecuația se poate scrie

$$w = \frac{F}{L^2} \times L^3 = F \times L$$

Această ecuație este definiția obișnuită a lucrului și energiei.

Unele convenții în exprimarea căldurilor de reacție

Pentru a da un sens căldurilor de reacție, ele trebuie să se refere la o stare specifică a substanței. Aceasta înseamnă că, pe lîngă menționarea temperaturii și presiunii, trebuie indicată și forma polimorfă a elementului; de exemplu, diamant sau grafit, fosfor alb sau fosfor roșu. Aveți aici o ocazie excelentă de a discuta energia care însoțește tranzițiile de fază în care se produce o modificare a aranjamentului atomic, fără transformare de stare. Unele din cele mai uzuale tranziții sînt exprimate prin următoarele ecuații:

C(diamant) $\rightleftharpoons$ C (grafit)	$\Delta H = -0{,}450$ kcal/mol
S (rombic) $\rightleftharpoons$ S (monoclinic)	$\Delta H = -0{,}08$ kcal/mol
Sb (negru) $\rightleftharpoons$ Sb (cenușiu)	$\Delta H = -2{,}4$ kcal/mol
Sn (cenușiu) $\rightleftharpoons$ Sn (alb)	$\Delta H = -0{,}6$ kcal/mol

Scanned with OKEN Scanner

RĂSPUNSURI LA EXERCIȚII ȘI PROBLEME

Exercițiul 11-1

Convingeți-vă singuri că ΔH își schimbă semnul cînd se inversează o ecuație chimică.

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 94{,}0 \text{ kcal}$$

$$\Delta H = ?$$

$$CO_2(g) + 94{,}0 \text{ kcal} \longrightarrow C(s) + O_2(g)$$

$$\Delta H = ?$$

Răspuns

Dacă vă imaginați că v-ați afla în vasul de reacție, atunci ați „vedea" reacțiile sub forma

$$C(s) + O_2(g) - 94{,}0 \text{ kcal} \longrightarrow CO_2(g)$$

$$CO_2(g) + 94{,}0 \text{ kcal} \longrightarrow C(s) + O_2(g)$$

În prima reacție se produce căldură; în a doua reacție se consumă căldură. Din primul sistem rezultă căldură, $\Delta H = -94{,}0$ kcal. În al doilea sistem trebuie furnizată căldură, $\Delta H = +94{,}0$ kcal.

Exercițiul 11-2

Folosiți ecuația

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 94{,}0 \text{ kcal}$$

pentru a vă convinge singuri că ΔH se dublează cînd se ard doi moli de carbon.

Răspuns

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 94{,}0 \text{ kcal}$$

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 94{,}0 \text{ kcal}$$

$$2C(s) + 2O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 188{,}0 \text{ kcal}$$

Exercițiul 11-3

Folosiți valorile din Tabelul 11-2 pentru a calcula căldura următoarei reacții:

$$CO(g) + 1/2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

Comparați rezultatul obținut cu valoarea lui ΔH dată pentru această reacție la p. 211.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 94{,}0 \text{ kcal}$$

$$CO(g) \longrightarrow C(s) + 1/2\ O_2(g) - 26{,}4 \text{ kcal}$$

$$CO(g) + 1/2\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 67{,}6 \text{ kcal}$$

Valoarea calculată este identică cu aceea dată la p. 211.

Exercițiul 11-4

a. Calculați ΔH pentru un mol de NH_3 care reacționează cu oxigenul. Folosiți ecuația:

$$4\ NH_3(g) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ N_2(g) + 6\ H_2O(g)$$

b. Reacția este exotermă sau endotermă?

Răspuns

a. $$4[NH_3(g) \longrightarrow 1/2\ N_2(g) + 3/2\ H_2(g) - 11{,}0 \text{ kcal}]$$

$$6[H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) + 57{,}8 \text{ kcal}]$$

$$4\ NH_3(g) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ N_2(g) + 6\ H_2O(g) + 302{,}8 \text{ kcal}$$

$$\frac{302{,}8}{4} = 75{,}7 \text{ kcal/mol } NH_3$$

b. Reacția este exotermă.

Exercițiul 11-5

Folosiți valorile din tabelul 11-2 pentru a calcula cîtă energie este necesară pentru a vaporiza un mol de H_2O la 25°C.

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$$

Răspuns

$$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) + 57{,}8 \text{ kcal}$$

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2(g) + 1/2\ O_2(g) + 68{,}3 \text{ kcal}$$

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g) - 10{,}5 \text{ kcal}$$

sau

$$H_2O(l) + 10{,}5 \text{ kcal} \longrightarrow H_2O(g)$$

Problema 1

În procesul de formare a gazului de apă, cocsul se răcește. Propuneți o metodă de încălzire a cocsului.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Suflați aer prin cocs. O parte va arde formînd CO_2 și va încălzi restul cocsului.

Problema 2

Considerați combustibilii solizi și gazoși. Comparați avantajele de utilizare ale fiecăruia.

Răspuns

Combustibil solid:

ușor de stocat
greu de aprins
produce greu cantități mici de căldură
greu de stins
fără probleme de scurgere
greu de deplasat

Combustibil gazos:

necesită containere speciale
ușor de aprins
ușor de controlat dimensiunea flăcării
ușor de stins
se scurge prin cea mai mică fisură
ușor de deplasat de la locul de stocare la locul de consum.

Problema 3

Unde se află mai multă energie stocată (energie potențială)?
(a) o gămălie de chibrit arsă sau nearsă,
(b) substanțele chimice de care are nevoie planta pentru a face un cartof sau cartoful însuși,
(c) un blitz fotografic folosit sau unul nefolosit,
(d) iarba proaspăt tăiată sau iarba din furaj.

Răspuns

(a) gămălia nearsă a chibritului
(b) cartoful,
(c) blitzul nefolosit,
(d) iarba proaspăt tăiată.

Problema 4

Cantitatea de radiații solare care ajunge pe pămînt este de circa 180 000 kcal/m²/an. Cît cocs (C) ar trebui ars pentru a produce aceeași cantitate de energie calorică?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 94 \text{ kcal}$$

$$\left(\frac{180\,000 \text{ kcal}}{94{,}0 \text{ kcal/mol C}}\right)\left(\frac{12{,}0 \text{ g C}}{\text{mol}}\right) = 2{,}3 \times 10^4 \text{ g C}$$

Adică aproximativ 20 kg de carbon.

Problema 5

Care dintre următoarele reacții sînt endoterme?

(a) $H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \longrightarrow H_2O(g)$ $\quad \Delta H = -57{,}8$ kcal

(b) $1/2\ N_2(g) + 1/2\ O_2(g) \longrightarrow NO(g)$ $\quad \Delta H = +21{,}6$ kcal

(c) $NH_3(g) \longrightarrow 1/2\ N_2(g) + 3/2\ H_2(g)$ $\quad \Delta H = +11{,}0$ kcal

(d) $1/2\ N_2(g) + 3/2\ H_2(g) \longrightarrow NH_3(g) + 11{,}0$ kcal

(e) $1/2\ N_2(g) + O_2(g) + 8{,}1$ kcal $\longrightarrow NO_2(g)$

Răspuns

(b), (c), (e).

Problema 6

Care este energia minimă necesară pentru a sintetiza un mol de oxid de azot, NO, din elemente?

Răspuns

Trebuie furnizate 21,6 kcal la 1/2 moli de $N_2(g)$ și 1/2 moli de $O_2(g)$ pentru a obține un mol de NO.

Problema 7

Cîtă energie se degajă cînd se combină 0,100 moli de H_2 la 25°C și o atmosferă cu suficient $O_2(g)$ pentru a obține apă lichidă în aceleași condiții?

Răspuns

$$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \quad \Delta H = -68{,}3 \text{ kcal/mol } H_2O(l)$$

Deoarece un mol de apă se formează din un mol de H_2, 0,100 moli de H_2 vor forma 0,100 moli de $H_2O(l)$ și vor degaja $(0{,}100) \times (68{,}3) = 6{,}83$ kcal.

Problema 8

Cîtă energie se consumă la descompunerea a 5,0 g de $H_2O(l)$ la 25°C și 1 atmosferă, în elementele sale în stare gazoasă, în aceleași condiții?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

$$H_2O(l) + 68{,}3 \text{ kcal} \longrightarrow H_2(g) + 1/2\ O_2(g)$$

un mol de $H_2O(l)$ absoarbe 68,3 kcal la descompunerea sa în elemente. Cantitatea de energie consumată pentru a descompune 5,0 g este

$$\frac{5{,}0 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} \times 68{,}3 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = 19 \text{ kcal}$$

Problema 9

Care din următoarele afirmații cu privire la ecuația de mai jos este FALSĂ?

$$H_2(g) \longrightarrow H(g) + H(g) \qquad \Delta H = 103{,}4 \text{ kcal}$$

(a) ΔH pozitiv înseamnă că reacția este endotermă.
(b) Două grame de H(g) conțin mai multă energie decît 2 g de $H_2(g)$.
(c) La mase egale, H(g) ar fi un combustibil mai bun ca $H_2(g)$.
(d) Spectrul $H_2(g)$ este la fel cu spectrul H(g).

Răspuns: (d).

Problema 10

Pentru a modifica cu un grad temperatura unui calorimetru dat și a apei pe care o conține sînt necesare 1550 calorii. Arderea completă a 1,40 g etenă gazoasă, $C_2H_4(g)$, în calorimetru, provoacă o creștere de temperatură de 10,7 grade. Aflați căldura de ardere pe mol de etenă.

Răspuns

Căldura degajată de 1,40 g etenă este

$$10{,}7°\text{C} \times \frac{1550 \text{ cal}}{°\text{C}} = 10{,}7(1550) \text{ cal}$$

Această căldură a fost degajată de 1,40/28,0 moli de etenă. Deci căldura degajată de un mol este

$$\frac{10{,}7(1550) \text{ cal}}{1{,}40/28{,}0 \text{ moli}} = 832\,000 \text{ cal/mol} = 332 \text{ kcal/mol}$$

Arderea degajă căldură și, deoarece conținutul caloric rămas în produși este mai mic decît în reactanți, ΔH este negativ.

$$\Delta H = -332 \text{ kcal/mol } C_2H_4(g)$$

Scanned with OKEN Scanner

Problema 11

Se dă

$$3\ C(s) + 2\ Fe_2O_3(s) + 110{,}8\ kcal \longrightarrow 4\ Fe(s) + 3\ CO_2(g)$$

Scrieți din nou ecuația folosind un mol de carbon și notația ΔH.

Răspuns

$$C(s) + 2/3\ Fe_2O_3(s) \longrightarrow 4/3\ Fe(s) + CO_2(g) \quad \Delta H = 36{,}9\ kcal$$

Problema 12

Se dă

$$1/2\ H_2(g) + 1/2\ Br_2(l) \longrightarrow HBr(g) \quad \Delta H = -8{,}60\ kcal/mol\ HBr$$

Rescrieți ecuația pentru un mol de hidrogen gazos și includeți efectul caloric ca termen al ecuației.

Răspuns

$$H_2(g) + Br_2(l) \longrightarrow 2\ HBr(g) + 17{,}2\ kcal$$

Această problemă recapitulează două lucruri importante: metodele de a induce efectul caloric și corelarea cantitativă dintre termenii de masă (ecuația) și termenul de energie (ΔH). Observați că termenul de energie este dublat dacă se dublează termenii de masă. Energia este o proprietate extensivă; cînd se transformă mai mult material, se consumă sau se degajă mai multă energie. Pe de altă parte, densitatea este o proprietate intensivă — o proprietate care este independentă de cantitatea de material.

Problema 13

Folosind Tabelul 11-2, calculați căldura de ardere a etanului în oxigen cu formare de CO_2 și de vapori de apă.

Răspuns

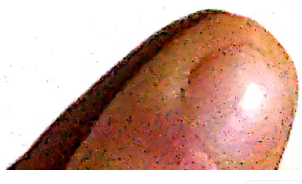
$$C_2H_6(g) + 3\frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g) \text{ (reacția globală)}$$

$$C_2H_6(g) \longrightarrow 2\ C(s) + 3\ H_2(g) \quad \Delta H = +20{,}2\ kcal$$
$$2\ C(s) + 2\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) \quad \Delta H = 2(-94{,}0) = -188{,}0\ kcal$$
$$3\ H_2(g) + 3/2\ O_2(g) \longrightarrow 3\ H_2O \quad \Delta H = 3(-57{,}8) = -173\ kcal$$

$$C_2H_6(g) + 3\frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g) \quad \Delta H = +20{,}2 - 188{,}0 - 173$$

$$\Delta H = -341\ kcal/mol\ C_2H_6$$

Această valoare se numește căldura de combustie a etanului.



Scanned with OKEN Scanner

Problema 14

Se dă

$$C\ (diamant) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -94{,}50\ kcal$$

$$C\ (grafit) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -94{,}05\ kcal$$

Găsiți pe ΔH pentru fabricarea diamantului din grafit

$$C\ (grafit) \longrightarrow C\ (diamant)$$

Cînd grafitul se transformă în diamant, se degajă sau se absoarbe căldură?

Răspuns

$$C\ (grafit) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -94{,}05\ kcal$$

$$CO_2(g) \longrightarrow O_2(g) + C(diamant) \qquad \Delta H = +94{,}50\ kcal$$

$$\text{Global: } C\ (grafit) \longrightarrow C\ (diamant) \qquad \Delta H = +0{,}45\ kcal$$

Deoarece ΔH este pozitiv, se absoarbe căldură. Remarcați cît de mică este totuși valoarea în comparație cu căldurile de reacție. Valoarea mică a lui ΔH arată că nu condițiile de energie mare au împiedicat producerea de diamante artificiale.

Problema 15

„Reacția termitului" este spectaculoasă și puternic exotermă. Ea implică reacția dintre Fe_2O_3 (oxid feric) și aluminiu metalic. Reacția produce fier topit, incandescent, în cîteva secunde. Se dă:

$$2\ Al + 3/2\ O_2 \longrightarrow Al_2O_3 \qquad \Delta H_1 = -400\ kcal/mol$$

$$2\ Fe + 3/2\ O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 \qquad \Delta H_2 = -200\ kcal/mol$$

Determinați cantitatea de căldură degajată în reacția unui mol de Fe_2O_3 cu Al.

Răspuns

$$2\ Al + 3/2\ O_2 \longrightarrow Al_2O_3 \qquad \Delta H_1 = -400\ kcal/mol\ Al_2O_3$$

$$Fe_2O_3 \longrightarrow 2\ Fe + 3/2\ O_2 \qquad \Delta H_2 = +200\ kcal/mol\ Fe_2O_3$$

$$2\ Al + Fe_2O_3 \longrightarrow 2\ Fe + Al_2O_3 \qquad \Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2 =$$

$$= (-400) + 200 =$$

$$= -200\ kcal/mol\ Fe_2O_3$$

Problema 16

Cîtă energie se degajă la fabricarea a 1,00 kg de fier prin „reacția termitului" menționată în Problema 15?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

$$\text{Energia} = -200 \text{ kcal/mol } Fe_2O_3$$
$$= -200 \text{ kcal/2 moli Fe}$$
$$= -100 \text{ kcal/mol Fe}$$

$$1{,}00 \text{ kg Fe} = 1{,}00 \times 10^3 \text{ g Fe} = \frac{1{,}00 \times 10^3 \text{ g}}{55{,}8 \text{ g/mol}} = 17{,}9 \text{ moli}$$

$$\text{Energia} = \left(-100 \frac{\text{kcal}}{\text{mol Fe}}\right)\left(17{,}9 \frac{\text{moli Fe}}{\text{kg Fe}}\right)$$

$$\text{Energia} = -1790 \text{ kcal/kg Fe}$$

Problema 17

Cîte grame de apă pot fi încălzite de la 0°C la 100°C prin căldura degajată de un mol de oxid de aluminiu format în condițiile menționate în Problema 15?

Răspuns

Pentru a mări temperatura a 1,00 g de apă de la 0°C la 100°C sînt necesare o sută de calorii. Căldura degajată per mol de Al_2O_3 format este 200 kcal= $=200 \times 10^3$ cal. Cantitatea de apă care poate fi încălzită de la 0°C la 100°C este

$$\frac{200 \times 10^3 \text{ cal}}{100 \text{ cal/gram}} = 2{,}00 \times 10^3 \text{ g} = 2{,}00 \text{ kg}$$

Problema 18

Pe baza căldurii degajate per mol de compus ars, care ar fi un combustibil mai bun, oxidul de azot, NO, sau amoniacul, NH_3? Presupunem că produșii de reacție sînt $NO_2(g)$ și $H_2O(g)$.

Răspuns

Arderea lui NO(g) poate fi reprezentată prin ecuația

$$NO(g) + 1/2\ O_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g)$$

Pentru a-l afla pe ΔH al acestei reacții este necesar să scindăm reacția într-o serie de etape intermediare pentru care ΔH este cunoscut.

$$NO(g) \rightleftharpoons 1/2\ N_2(g) + 1/2\ O_2(g) \qquad \Delta H = -21{,}6 \text{ kcal}$$
$$1/2\ N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g) \qquad \Delta H = +8{,}1 \text{ kcal}$$
$$NO(g) + 1/2\ O_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g) \qquad \Delta H = -13{,}5 \text{ kcal/mol NO}$$

Arderea lui $NH_3(g)$ poate fi reprezentată prin următoarea ecuație:

$$NH_3(g) + 7/4\ O_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + 3/2\ H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Aceasta poate fi scindată în următoarele etape la care se cunosc ΔH:

$$NH_3(g) \rightleftharpoons 1/2\ N_2(g) + 3/2\ H_2(g) \qquad \Delta H = +\ 11{,}0\ \text{kcal}$$

$$1/2\ N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons NO(g) \qquad \Delta H = +\ 8{,}1\ \text{kcal}$$

$$3/2\ H_2(g) + 3/4\ O_2(g) \rightleftharpoons 3/2\ H_2O(g) \qquad \Delta H = 3/2(-57{,}8)\ \text{kcal}$$

$$NH_3(g) + 7/4\ O_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + 3/2\ H_2O(g) \qquad \Delta H = -\ 86{,}7 + 19{,}1 = -\ 67{,}6\ \text{kcal/mol}\ NH_3$$

Dacă se presupune că produșii de ardere ai $NH_3(g)$ sînt $NO(g)$ și $H_2O(g)$ valoarea lui ΔH ar fi —54,1 kcal/mol $NH_3(g)$. Concluzia generală rămîne aceeași: $NH_3(g)$ este un combustibil mai bun, pe baza energiei per mol de combustibil ars.

Problema 19

Care este energia minimă necesară pentru a produce un mol de dioxid de sulf din acid sulfuric?

$$H_2SO_4(l) \rightarrow SO_2(g) + H_2O(g) + 1/2\ O_2(g)$$

Răspuns

$$H_2SO_4(l) \longrightarrow H_2(g) + 1/8\ S_8(s) + 2\ O_2(g) \qquad \Delta H = +\ 194\ \text{kcal}$$

$$1/8\ S_8(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad \Delta H = -\ 71{,}0\ \text{kcal}$$

$$H_2(g) + 1/2O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H = -\ 57{,}8\ \text{kcal}$$

$$H_2SO_4(l) \longrightarrow SO_2(g) + H_2O(g) + 1/2O_2(g) \qquad \Delta H = +\ 65\ \text{kcal}$$

Trebuie furnizate 65 kcal unui mol de $H_2SO_4(l)$ pentru a forma un mol de $SO_2(g)$.

Problema 20

Căldura de reacție pentru formarea MgO(s) din elemente este —144 kcal/mol MgO(s). Cîtă căldură se degajă cînd magneziul reduce carbonul din CO_2 la carbon? Vezi Tabelul 11-2.

Răspuns

Reacția globală este

$$2\ Mg(s) + CO_2(g) \longrightarrow 2\ MgO(s) + C(s)$$

Aceasta se poate obține ca rezultat al următoarelor reacții:

$$2\ Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ MgO(s) \qquad \Delta H = -\ 2(144)\ \text{kcal}$$

$$CO_2(g) \longrightarrow C(s) + O_2(g) \qquad \Delta H = +\ 94\ \text{kcal}$$

$$2\ Mg(s) + CO_2(g) \longrightarrow 2\ MgO(s) + C(s) \qquad \Delta H = -\ 194\ \text{kcal}$$

sau $\Delta H = -\ 97$ kcal/mol MgO(s)

Scanned with OKEN Scanner

Problema 21

SO_2 se poate combina cu oxigenul formînd SO_3. Căldura molară de reacție este —23,0 kcal/mol SO_2. Calculați pe ΔH pentru formarea unui mol de SO_3 din S_8 și O_2.

Răspuns

$$1/8\ S_8 + O_2 \longrightarrow SO_2 \qquad \Delta H = -71{,}0\ \text{kcal}$$
$$SO_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow SO_3 \qquad \Delta H = -23{,}0\ \text{kcal}$$
$$1/8\ S_8 + 3/2\ O_2 \longrightarrow SO_3 \qquad \Delta H = -94{,}0\ \text{kcal}$$

Problema 22

La formarea metanolului lichid, CH_3OH, din elemente se degajă 152,6 kcal/mol CH_3OH. Calculați pe ΔH pentru arderea unui mol de metanol la CO_2 și H_2O.

Răspuns

Reacția dorită: $CH_3OH(l) + 3/2\ O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\ H_2O$

$$C + 2H_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow CH_3OH(l) \qquad \Delta H = -152{,}6\ \text{kcal}$$
$$C + O_2 \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -94{,}0\ \text{kcal}$$
$$H_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H = -57{,}8\ \text{kcal}$$

Inversînd prima ecuație, dublînd ecuația de formare a apei și însumînd, rezultă ecuația dorită.

$$\Delta H = 152{,}6 - 94{,}0 - 2(57{,}8) = -57{,}0\ \text{kcal}$$

Problema 23

Cîtă apă se poate fierbe folosind căldura rezultată din arderea completă a unui mol de carbon?
(a) Dacă apa se află la 100°C.
(b) Dacă apa se găsește la 0°C și trebuie mai întîi încălzită la 100°C.

Răspuns

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad \Delta H = -94{,}0\ \text{kcal}$$

(a) (masa H_2O)(moli/g)(căldura de vaporizare/mol) = căldura necesară

$$(\text{masa } H_2O)\left(\frac{1\ \text{mol}}{18\ \text{g}}\right)\left(\frac{9{,}7\ \text{kcal}}{\text{mol}}\right) = (94{,}0\ \text{kcal})$$

$$\text{masa } H_2O = \frac{94{,}0 \times 18}{9{,}7} = 174\ \text{g}$$

Scanned with OKEN Scanner

(b) (masa H_2O)(100°C) (1 cal/g.grad) + (masa H_2O) $\left(\frac{9700 \text{ cal}}{18 \text{ g}}\right)$ =

$$= 94{,}0 \times 10^3 \text{ cal}$$

(masa H_2O)(100 + 540) = $94{,}0 \times 10^3$

masa H_2O = 147 g

Valoarea de 9,7 kcal/mol pentru vaporizarea la 100°C nu este dată în acest capitol. Elevii vor folosi probabil valoarea de 10,5 kcal/mol dată în Tabelul 11-2. Această valoare mai mare a lui ΔH va da următoarele rezultate:

(a) 161 g
(b) 138 g.

Problema 24

Arderea acetilenei, C_2H_2, este reprezentată prin:

$C_2H_2(g) + 5/2\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + H_2O(l)$ $\quad \Delta H = -312$ kcal/mol

Care este valoarea lui ΔH pentru formarea unui mol de acetilenă din carbon și hidrogen?

Răspuns

Reacția dorită: $2\ C(s) + H_2(g) \rightarrow C_2H_2(g)$

$C_2H_2(g) + 5/2\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + H_2O(l)$ $\quad \Delta H = -312$ kcal

$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$ $\quad \Delta H = -68{,}3$ kcal

$2\ C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$ $\quad \Delta H = 2(-94)$ kcal

Inversînd prima ecuație și însumînd, rezultă:

$2\ C(s) + H_2(g) \rightarrow C_2H_2(g)$ $\quad \Delta H = +55{,}7$ kcal

Problema 25

Care substanță va degaja mai multă căldură prin ardere: un mol de acetilenă sau un mol de etan ? Vezi Problema 24 și Tabelul 11-2 pentru datele necesare.

Răspuns

Pentru arderea etanului ecuația este:

$C_2H_6(g) + 7/2\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 3H_2O(l)$

$C_2H_6(g) \longrightarrow 2\ C(s) + 3H_2(g)$ $\quad \Delta H = 20{,}2$ kcal

$2[C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)]$ $\quad \Delta H = 2(-94{,}0)$ kcal

$3[H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)]$ $\quad \Delta H = 3(-68{,}3)$ kcal

Scanned with OKEN Scanner

Însumînd se obține ecuația dorită și

$\Delta H = -372{,}7$ kcal

Un mol de etan furnizează mai multă căldură decît cei 312 kcal degajați prin arderea unui mol de acetilenă (Problema 24).

Notă: În toate problemele care implică H_2O există posibilitatea unor răspunsuri discordante, depinzînd dacă se folosește apa în stare de vapori sau lichidă. În această problemă se va folosi lichidul pentru a putea compara cu acetilena. Dacă elevul presupune $H_2O(g)$, va găsi $\Delta H = -341{,}2$ kcal, mai redusă cu de trei ori căldura de condensare a apei.

Problema 26

În Capitolul 10 s-a reprezentat clasa hidrocarburilor saturate prin formula C_nH_{2n+2}. Fiecare termen al acestei clase conține o unitate $-CH_2-$ în plus față de cel anterior. Folosiți valorile din Tabelul 11-2 și ecuația

$$4\ C(s) + 5\ H_2(g) \longrightarrow C_4H_{10}(g) \qquad \Delta H = -29{,}8 \text{ kcal}$$

pentru a-l evalua pe ΔH pentru formarea unui mol de pentan, C_5H_{12}, din elemente. (Indicație: calculați variația lui ΔH pentru fiecare unitate CH_2 suplimentară).

Răspuns

	ΔH	diferența per CH_2
CH_4	— 17,9 kcal	
C_2H_6	—20,2	2,3 kcal
C_3H_8	—24,8	4,6
C_4H_{10}	—29,8	5,0

Din tendința de variație a valorilor lui ΔH putem presupune că valoarea pentru pentan va fi cu circa 5 kcal/mol mai mare ca la butan.

Calculat:

$\Delta H = -34{,}8$ kcal/mol

Valoarea experimentală este —35 kcal/mol.

Problema 27

De ce se consideră valabilă legea conservării energiei?

Răspuns

Pentru că „explică" — adică corelează exact — un număr mare de date experimentale.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 28

Ce credeți că s-ar întîmpla în lumea științifică dacă se va găsi o excepție precisă, bine verificată, la legea conservării energiei, așa cum a fost ea formulată în text la p. 216?

Răspuns

Fie se va modifica legea pentru a cuprinde și excepția (plus toate datele anterioare), fie se va renunța la ea și se va căuta o nouă generalizare. Același lucru se va petrece cu oricare altă lege.

Problema 29

Dacă o turtă de nisip umed cade din mînă pe pămînt, se va conserva energia? Explicați răspunsul.

Răspuns

Da, energia se conservă. Energia potențială pe care o conține noroiul în mînă este transformată în energie cinetică prin cădere. Cînd atinge pămîntul, particulele de noroi se deplasează unele față de celelalte. Această mișcare necesită energie și duce la încălzire. Astfel energia potențială se transformă în căldură.

Problema 30

Enumerați mai multe moduri prin care poate fi mărită energia pe care o stochează un resort de oțel.

Răspuns

Să fie încălzit.
Să fie ridicat deasupra planului de referință.
Să fie comprimat.

Problema 31

Ce se întîmplă cu energia furnizată moleculelor de apă cînd aceasta este încălzită într-un vas închis de la 25°C la 35°C?

Răspuns

Moleculele se vor mișca mai rapid și se vor roti mai iute. De asemenea, se vor amplifica și vibrațiile atomilor în cadrul fiecărei molecule, dar doar într-o măsură foarte mică.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 32

Menționați procesele și modificările corespunzătoare de energie care se produc la nivel molecular cînd aburul la 150°C și o presiune de 1 atmosferă pierde continuu energie pînă se transformă final în gheață la —10°C.

Răspuns

(1) Pe măsură ce aburul se răcește la 100°C, mișcarea moleculară se micșorează, deci scade energia lor cinetică. Mai mult, moleculele se rotesc și vibrează mai puțin violent.

(2) Pe măsură ce aburul se condensează în apă lichidă la 100°C, moleculele se apropie mult mai mult unele de altele și astfel scade energia potențială.

(3) În cursul răcirii la 0°C (tot apă lichidă) se produce o scădere a energiei cinetice.

(4) Apa lichidă la 0°C se transformă în gheață la 0°C. Moleculele își pierd o parte din dezordine. Pozițiile lor devin fixe, astfel încît principala lor mișcare este cea de vibrație în jurul unui punct. Aceasta este însoțită de o scădere a energiei potențiale.

(5) În fine, răcirea gheței la —10° reduce energia cinetică a sistemului. Moleculele vibrează mai puțin rapid în jurul pozițiilor lor din rețeaua cristalină.

PROBLEME PROPUSE PENTRU TEST

Următoarele întrebări sînt propuse pentru o probă de control la care se permite folosirea Manualului. Ele sînt mai multe decît este necesar și de aceea trebuie efectuată o selecție.

Întrebările 1-3 se referă la următoarea indicație stabilită la 25°C.

Hidrogenul gazos și oxigenul gazos reacționează conform următoarelor ecuații:

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ H_2O(g) + 115{,}6\ \text{kcal}$$

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ H_2O(l) + 136{,}6\ \text{kcal}$$

1. Cîtă energie este stocată în plus într-un mol de molecule de hidrogen și jumătate de mol de molecule de oxigen față de energia stocată într-un mol de molecule de apă în stare gazoasă?

Răspuns: 57,8 kcal.

2. Care este ΔH pentru formarea apei lichide din hidrogen gazos și oxigen gazos?

Răspuns: $\Delta H = -68{,}3$ kcal/mol H_2O.

3. Folosiți indicațiile date în cele două ecuații pentru a afla energia necesară pentru a evapora un mol de apă, $H_2O(l)$, la 25°C.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns: 10,5 kcal.

Întrebările 4—6 se bazează pe următoarele indicații:

Cele două ecuații echilibrate se referă la reacțiile în care se produce dioxid de carbon gazos prin arderea: (i) a carbonului solid, și (ii) a monoxidului de carbon gazos.

$$C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 94{,}0 \text{ kcal} \quad \text{(i)}$$

$$CO(g) + 1/2\ O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 67{,}6 \text{ kcal} \quad \text{(ii)}$$

4. Pe baza indicațiilor date în ecuația (ii) și presupunînd că nu se modifică temperatura și presiunea se poate trage concluzia corectă că:

(a) viteza de reacție este rapidă;
(b) numărul total de moli de produși de reacție este același cu numărul total de moli de reactanți;
(c) reacția este endotermă;
(d) masa produsului de reacție este mai mare decît aceea a reactanților;
(e) pe măsură ce avansează reacția, va avea loc o creștere a volumului reactanților și produșilor de reacție luați împreună.

Răspuns: (c)

5. Dacă se consumă 112 g de monoxid de carbon conform ecuației (ii), care din următoarele afirmații se confirmă? (masele atomice: C = 12,0; O = 16,0 g).

(a) se produce un mol de dioxid de carbon;
(b) se degajă 67,6 kcal;
(c) se consumă 2,0 moli de oxigen;
(d) se formează 0,25 moli de dioxid de carbon;
(e) se consumă 0,50 moli de oxigen.

Răspuns: (c)

6. Pe baza calculelor făcute folosind ecuațiile (i) și (ii), aflați cîtă căldură în kcal/mol carbon, se va produce în următoarea reacție:

$$C(s) + 1/2\ O_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + \text{kcal/mol carbon}$$

(a) 20,6
(b) 26,4
(c) 41,2
(d) 161,6
(e) nici una din valorile de mai sus.

Răspuns: (b)

7. Prin măsurări calorimetrice s-a determinat că fisiunea completă a 500 g uraniu furnizează circa 10^{13} calorii. Căldura de combustie a 500 g carbon este de circa 5×10^6 calorii. Comparați cantitatea de energie obținută cînd se produce fisiunea unui kilogram de uraniu, față de cea obținută prin arderea unui kilogram de carbon.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

$$\frac{\text{energia de fisiune}}{\text{energia de ardere}} = \frac{1 \times 10^{13} \text{ cal/500 g}}{5 \times 10^{6} \text{ cal/500 g}} = 2 \times 10^{6}$$

8. Cînd se toarnă acid sulfuric concentrat în apă se degajă căldură. Căldura de diluție la diluarea cu un volum mare de apă este de circa 18 kcal/mol H_2SO_4. Folosind legea aditivității căldurii, preziceți cîtă căldură se va degaja dacă se toarnă 9,8 g H_2SO_4 în suficientă apă astfel încît să se degaje toată căldura de diluție.

Răspuns

$$\frac{18 \text{ kcal}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{98 \text{ g}} \times 9{,}8 \text{ g } H_2SO_4 = 1{,}8 \text{ kcal}$$

9. Dîndu-se cele două ecuații:

$$H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons H_2O_2(l) + 44{,}84 \text{ kcal}$$

și

$$H_2O_2(l) \rightleftharpoons H_2O(l) + 1/2\ O_2(g) + 23{,}48 \text{ kcal}$$

determinați pe ΔH pentru

$$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightleftharpoons H_2O(l)$$

Răspuns

Însumați cele două ecuații pentru a obține:

$$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightleftharpoons H_2O(l) + 68{,}32 \text{ kcal}$$

$$\Delta H = -68{,}32 \text{ kcal}$$

10. Dîndu-se cele trei ecuații:

$$Ca(s) + 2\ H_2O(l) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq) + H_2(g) + 103 \text{ kcal}$$
$$CaO(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq) + 19{,}5 \text{ kcal}$$
$$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightleftharpoons H_2O(l) + 68{,}3 \text{ kcal}$$

determinați pe ΔH pentru

$$Ca(s) + 1/2\ O_2(g) \rightleftharpoons CaO(s) + \text{\_\_\_\_ kcal}$$

Răspuns

$$Ca(s) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) + H_2(g) + 103 \text{ kcal}$$
$$-[CaO(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) + 19{,}5 \text{ kcal}]$$
$$Ca(s) - CaO(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2(g) + 83{,}5 \text{ kcal}$$
$$+[H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightleftharpoons H_2O(l) + 68{,}3 \text{ kcal}]$$
$$Ca(s) + 1/2\ O_2(g) \rightleftharpoons CaO(s) + 151{,}8 \text{ kcal}$$

$$\Delta H = -151{,}8 \text{ kcal}$$

Scanned with OKEN Scanner

11. Sublimarea gheţei este reprezentată prin ecuaţia:

$$H_2O(s) + 12{,}0 \text{ kcal} \longrightarrow H_2O(g)$$

Calculaţi căldura de topire a gheţei.

Răspuns

Ecuaţia căutată este: $H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$

$$\begin{array}{lll} H_2O(s) \longrightarrow H_2O(g) & \Delta H = & 12{,}0 \text{ kcal} \\ H_2O(g) \longrightarrow H_2O(l) & \Delta H = & -10{,}5 \text{ kcal} \\ \hline H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) & \Delta H = & 1{,}5 \text{ kcal} \end{array}$$

O altă metodă, folosind datele din Tabelul 11-2, este:

$$\begin{array}{lll} H_2O(s) \longrightarrow H_2O(g) & \Delta H = & 12{,}0 \text{ kcal} \\ H_2O(g) \longrightarrow H_2(g) + 1/2\ O_2(g) & \Delta H = & 57{,}88 \text{ kcal} \\ H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) & \Delta H = & -68{,}3 \text{ kcal} \\ \hline H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) & \Delta H = & +1{,}5 \text{ kcal} \end{array}$$

12. H_2S poate arde conform ecuaţiei:

$$H_2S(g) + 3/2\ O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) + SO_2(g)$$

Calculaţi efectul caloric al acestei ecuaţii, dat fiind că

$$H_2(g) + 1/8\ S_8(s) \longrightarrow H_2S(g) \qquad \Delta H = -4{,}8 \text{ kcal}$$

Răspuns

$$\begin{array}{lll} H_2S(g) \longrightarrow H_2(g) + 1/8\ S_8(s) & \Delta H = & 4{,}8 \text{ kcal} \\ H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) & \Delta H = & -57{,}8 \text{ kcal} \\ 1/8\ S_8(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) & \Delta H = & -71{,}0 \text{ kcal} \\ \hline H_2S(g) + 3/2\ O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) + SO_2(g) & \Delta H = & -124{,}0 \text{ kcal} \end{array}$$

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 12

VITEZELE REACȚIILOR CHIMICE

SCOP ȘI METODICĂ

Elevii vor începe acest capitol avînd o anumită idee asupra faptului că reacțiile ar decurge cu viteze diferite. Totuși, trebuie să vă așteptați că ei nu vor avea nici o idee cum să explice acest lucru sau cum să-l lege de efectele energiei sau de teoria cinetică a gazelor.

Acest capitol va da explicația vitezei de reacție *prin* teoria ciocnirilor. Această teorie, combinată cu teoria cinetică a mișcării moleculare, permite să înțelegem cum variația concentrației sau temperaturii și adaosul unui catalizator pot modifica viteza de reacție. În diagrama folosită pentru a prezenta complexul activat este inclusă și căldura de reacție. Noțiunile introduse aici vor fi utilizate în capitolul următor asupra echilibrului, în afară de corelarea lor cu unele teorii precedente.

Se prezintă elevilor unele principii ale cineticii chimice (vitezei de reacție) cu ajutorul experienței 28. Aceasta permite elevilor să observe direct efectele temperaturii și concentrației asupra vitezelor unei serii de reacții chimice.

Este important să reamintim elevilor că aceasta este una din limitele chimiei; că înțelegerea mecanismelor de reacție este în cele mai bune cazuri foarte limitată și că acesta este unul din domeniile interesante și importante deschise elevului chimist capabil și interesat. În special, complexul activat este cunoscut doar la foarte puține reacții, iar în multe cazuri nu se știe mecanismul exact.

REZUMAT

Comentarii generale; cum se descriu vitezele.

Se descriu factorii care influențează vitezele reacțiilor chimice.

Modul în care natura reactanților influențează viteza (12-1).

Se dezvoltă teoria ciocnirilor, ca model pentru înțelegerea efectului pe care îl manifestă concentrația asupra vitezei de reacție (12-2).

Se explică și se ilustrează mecanismul de reacție (12-3).

Se discută teoria ciocnirilor, efectul temperaturii asupra vitezei de reacție, distribuția energiilor cinetice și energia limită a reacției (12-4).

Se introduc energia de activare și complexul activat (12-5), împreună cu diagrama energiei potențiale pentru descrierea unei reacții.

Se corelează căldura de reacție cu diagrama energiei potențiale (12-6).

Se corelează acțiunea catalizatorilor cu complecșii activați și cu diagrama energiei potențiale (12-7).

Capitolul se completează cu alte exemple de mecanisme de reacție (12-8) și se încheie cu o recapitulare (12-9).

Scanned with OKEN Scanner

Paragraful din text	Tema și alte lucrări	Exerciții	Probleme		
			Ușoare	Medii	Grele
	Demonstrația 28. Echilibrul chimic				
12-1	Natura reactanților		1, 2		
	Experiența 28. Vitezele de reacție				
12-2	Efectul concentrației	1, 2	4, 24	3, 25	
12-3	Mecanisme de reacție	3	6, 7	5, 8	
12-4	Efectul temperaturii			9	10
12-5	Energia de activare		13, 19	12, 14—18	11, 20
12-6	Căldura de reacție			21	
12-7	Acțiunea catalizatorilor		23	22	
12-8	Alte mecanisme		28	26, 27, 29	30
12-9	Recapitulare		31—37*	38—41*	

* Problemele 31—41 sînt destinate pentru a pregăti elevii în vederea calculelor necesare în Experiența 29.

NOȚIUNI NOI

1. Teoria ciocnirilor explică cum se modifică vitezele de reacție în funcție de temperatură și concentrație.

2. Majoritatea reacțiilor decurg printr-o serie de reacții implicînd doar ciocniri între două particule. Această serie se numește mecanismul reacției globale.

3. Energia de activare.

4. Distribuția valorilor energiei cinetice.

5. Catalizatorii influențează viteza asigurînd o cale nouă, mai favorabilă a reacției.

TRATARE

Introducere

Urmează
Demonstrația 28. ECHILIBRUL CHIMIC

Probabil că elevul știe că unele reacții se produc mai rapid iar altele, mai lent, însă orice măsură cantitativă a vitezei sau orice explicație a sa vor fi probabil noi pentru el. Viteza de reacție este foarte asemănătoare cu viteza de deplasare — variația concentrație/timp este comparabilă cu kilometri/timp. Unitățile folosite pentru concentrație și timp sînt doar convențional alese.

Scanned with OKEN Scanner

Experiența 28 va introduce elevul atît în aspectele calitative, cît și în cele cantitative ale factorilor care influențează vitezele reacțiilor chimice. Factorii de bază care trebuie luați în considerare sînt natura reactanților, temperatura și concentrația.

FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ VITEZELE DE REACȚIE

12—1. Natura reactanților

Pare o axiomă că natura reactanților va avea o influență asupra vitezei și tipului de reacție. Acest paragraf indică o regulă empirică pentru a decide asupra unei viteze. Este evident că elevul nu este încă pregătit pentru aceasta — adică, pentru a stabili bazele unei explicații a vitezelor, în general lente, cu care reacționează substanțele organice. Toată chimia organică ar fi diferită dacă reacțiile organice ar fi foarte rapide. Considerați numărul de compuși care s-ar combina cu oxigenul, însă cu o viteză atît de lentă la temperatura camerei, încît în mod practic nu se produce nici o reacție. Aceste reacții fac parte din tipul care necesită ruperea legăturilor. Așa cum este cazul cu orice fel de afirmații cu caracter general, regulile date aici și observațiile de mai sus, se aplică la majoritatea transformărilor chimice, dar nu la oricare.

În reacțiile în stare gazoasă, în special la presiuni scăzute, reacțiile sînt uneori lente dacă nu există un al treilea corp pentru a prelua energia în exces de la moleculele care se ciocnesc.

Urmează
Experiența 28. UN STUDIU AL VITEZELOR DE REACȚIE

12—2. Efectul concentrației: teoria ciocnirilor

Se introduce teoria ciocnirilor ca model de descriere a reacțiilor chimice și de explicare a vitezelor de reacție. Reacțiile au loc ca rezultat al ciocnirii dintre două particule. Este deci logic ca orice transformare care mărește concentrațiile reactanților să ducă la mai multe ciocniri în unitatea de timp și să mărească viteza de reacție; de exemplu, mărind presiunea unui gaz, mărind starea de subdiviziune a reactanților și așa mai departe. Nu faceți afirmația categorică: creșterea concentrației duce la o viteză mai mare. Această regulă nu se aplică întotdeauna la ecuațiile globale care se scriu de obicei. Dacă ne ocupăm de toate reacțiile implicate într-un mecanism de reacție, atunci viteza fiecăreia va fi influențată de concentrație. Este cel mai bine să se folosească efectul de concentrație ca o extindere rațională a teoriei ciocnirilor, care s-a dovedit de multe ori ca fiind adevărată și care poate fi înțeleasă pe baza mecanismului de reacție.

12—3. Mecanisme de reacție

Să considerăm o reacție *foarte* complexă, implicînd ruperea, formarea și rearanjarea a numeroase legături. O asemenea reacție nu poate decurge ușor,

Scanned with OKEN Scanner

cu o viteza convenabilă, dacă se ia în considerare necesitatea ciocnirilor numeroaselor particule. Reacţiile cele mai complexe au loc printr-o serie de trepte simple implicînd de obicei ciocniri de cîte două particule. Această serie de trepte de reacţie se numeşte mecanism de reacţie. Fiecare treaptă a mecanismului este guvernată de aceleaşi principii care influenţează vitezele de reacţie şi care au fost subliniate mai înainte, iar fiecare are propria sa curbă a energiei potenţiale implicînd energia sa specifică de activare şi propriul său complex activat. Observaţi că reacţia cea mai lentă din seria mecanismului devine „treapta determinantă de viteză" a întregii reacţii. Insistaţi asupra faptului că următoarele două afirmaţii sînt reguli generale, bune de memorizat. De obicei mecanismul de reacţie implică trepte simple. Ecuaţia globală nu redă mecanismul. Condiţia pusă în prima afirmaţie ţine seama de reacţiile lente care pot avea loc cu o viteză redusă, prin trepte complexe. Dacă o reacţie este rapidă în condiţii normale, este corect să presupunem că reacţia implică trepte simple. Această afirmaţie *nu* spune că toate reacţiile decurg doar prin trepte simple.

Ca o concluzie a afirmaţiilor de mai sus, comportarea cinetică a unei reacţii nu este indicată (obligatoriu) de ecuaţia globală. Aşadar, studiile cinetice au o importanţă teoretică pentru înţelegerea reacţiilor, cît şi o valoare practică în stabilirea vitezelor lor.

12—4. Efectul temperaturii: teoria ciocnirilor

Acest paragraf ar putea fi legat de paragraful 4-6 (p. 107). Distribuţia vitezelor moleculare dedusă acolo se corelează acum cu viteza reacţiilor şi energia lor de activare. Modificările de temperatură provoacă modificări adînci ale fracţiei de molecule care au energii mari. În schimb, numărul de ciocniri efective pe secundă este mărit şi se observă o viteză mai mare de reacţie.

ROLUL ENERGIEI ÎN VITEZELE DE REACŢIE

12—5. Energia de activare

Analogia cu bila de popice reprezintă o introducere simplă la diagrama energiei potenţiale. Aceasta din urmă este o valoare importantă folosită cu mari avantaje în descrierea relaţiei dintre energia de activare şi vitezele de reacţie. Energia de activare este energia minimă pe care trebuie să o capete particulele care se ciocnesc pentru a provoca o reacţie chimică. Aceasta se reprezintă ca o „barieră de energie" care trebuie depăşită pentru ca reacţia să se producă.

Trebuie să fiţi atenţi la exprimare în discutarea energiei necesare pentru formarea complexului activat. Evitaţi de a da impresia că doar moleculele care au o energie mai mare ca E pot reacţiona (Figura 15-2 din Manual). O asemenea afirmaţie nu este adevărată. Oricare moleculă poate reacţiona dacă se ciocneşte cu un partener suficient de energic. Cel mai bun mod de a exprima acest lucru este de a spune că moleculele avînd o energie mai mare ca E sînt cele mai probabile de a da ciocniri fructuoase.

Starea tranzitorie a particulelor care reacţionează se numeşte *complex activat*. În această stare reactanţii posedă energia potenţială necesară şi se

Scanned with OKEN Scanner

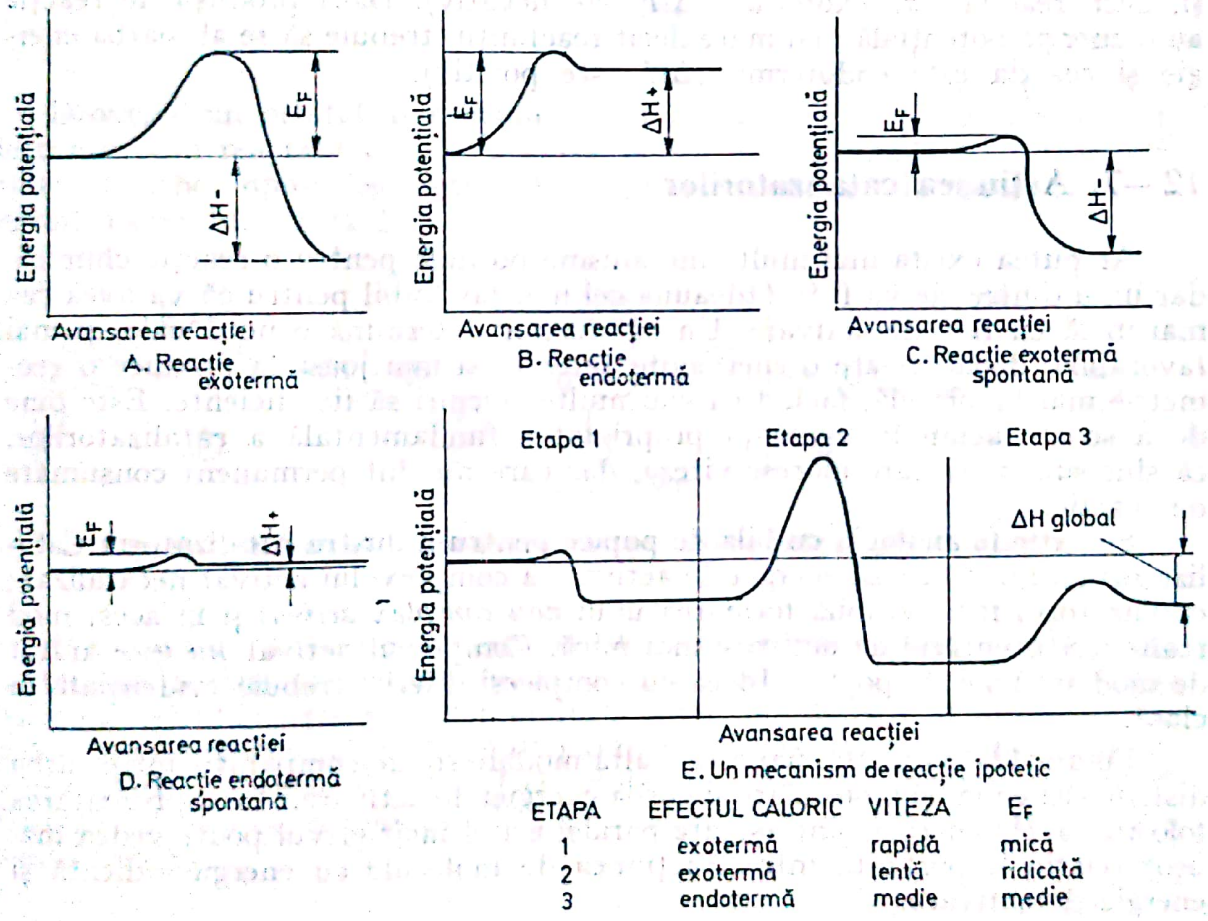
pot separa în reactanții inițiali sau se pot transforma în produșii de reacție. Folosiți următorul model: o bilă în vîrful unui deal se poate rostogoli în jos pe fiecare parte a dealului. Se poate considera că energia de activare este diferența dintre energia potențială a particulei în starea de complex activat și energia potențială pe care o conțineau moleculele inițiale, separate, de reactanți. Se știu relativ puține lucruri despre complexul însuși. Complexul este o combinație tranzitorie a atomilor (moleculelor) care reacționează într-o stare cu energie potențială ridicată. Nu vă lăsați atrași într-o discuție despre această problemă.

Nu este greu de determinat energia de activare, cel puțin teoretic. Ecuația lui Arrhenius corelează constanta vitezei de reacție, k, cu temperatura, K, în următorul mod:

$$2{,}303 \log k = -E_a/RT + \text{o constantă}$$

Dacă se măsoară k la mai multe temperaturi și se face apoi o reprezentare a log k față de $1/T$ se obține o dreaptă cu panta $-E_a/2{,}3R$.

Figura 12-1 conține unele exemple de diagrame de energie potențială care ilustrează mai multe tipuri de reacție. Schemele (A) și (B) sînt simple.



E. Un mecanism de reacție ipotetic

ETAPA	EFECTUL CALORIC	VITEZA	E_F
1	exotermă	rapidă	mică
2	exotermă	lentă	ridicată
3	endotermă	medie	medie

Fig. 12-1. Diagrame ipotetice de energie potențială

Schemele (C) și (D) se referă la cazuri speciale în care E_a este atît de mică încît reacția este spontană; adică atît de multe molecule (la o temperatură dată) au suficientă energie încît majoritatea ciocnirilor sînt eficiente. Schema (D) este utilă pentru a explica de ce există puține reacții spontane endoterme. Relația specială prezentată în diagramă nu se întîlnește decît rareori.

Scanned with OKEN Scanner

Schema (E) se poate folosi, după cum doriți, pentru a ilustra o diagramă *ipotetică* a unui mecanism global de reacție. Cele trei trepte sînt analizate în legendă și arată o cauză posibilă a unei reacții lente (notați valoarea mare a lui E_a în cea de a doua treaptă). Această diagramă, plus paragraful despre mecanismele de reacție vor convinge pe elevi că mai sînt multe de învățat despre o reacție *și* că ecuația globală, deși foarte utilă, nu descrie toate aspectele transformărilor chimice.

Schema (E) din Figura 12-1 are o valoare particulară, deoarece exemplul folosit în Manual cu descompunerea HI este o combinare de două diagrame, aranjate ca și aici.

12—6. Căldura de reacție

Folosiți acum diagrama energiei potențiale pentru a discuta reacțiile endoterme în comparație cu cele exoterme. Sugerați aspectul posibil al curbelor reprezentînd reacții care decurg spontan. Dacă produșii de reacție au o energie potențială mai mică decît reactanții, trebuie să se degaje energie și, deci, reacția este exotermă (ΔH este negativ). Dacă produșii de reacție au o energie potențială mai mare decît reactanții, trebuie să se absoarbă energie și reacția este endotermă (ΔH este pozitiv).

12—7. Acțiunea catalizatorilor

Ar putea exista mai multe mecanisme posibile pentru o reacție chimică, dar unul dintre ele va fi întotdeauna cel mai favorabil pentru că va avea cea mai mică energie de activare. Un catalizator determină o nouă cale, și mai favorabilă, deoarece are o energie de activare și mai joasă și produce o geometrie mai favorabilă, făcînd ca mai multe ciocniri să fie eficiente. Este bine de a scoate acum în evidență proprietatea fundamentală a catalizatorilor, că sînt substanțe care măresc viteza, dar care nu sînt permanent consumate de reacție.

Se extinde analogia cu bila de popice pentru a ilustra catalizatorii. Catalizatorul nu micșorează energia de activare a complexului activat necatalizat; catalizatorul face posibilă formarea unui *nou complex activat* și în acest mod realizează o energie de activare mai mică. Complexul activat *nu* este arătat de modelul bilei de popice. Ideea cu complecși diferiți trebuie evidențiată în clasă.

Figura 12-13 din Manual este o altă modalitate de comparație între curba distribuției energiei moleculare și curba energiei de activare. În reprezentarea folosită, axele energiei sînt așezate paralel astfel încît elevul poate vedea mai ușor relația importantă între fracțiunea de molecule cu energie ridicată și energia de activare.

12—8. Cîteva mecanisme de reacție

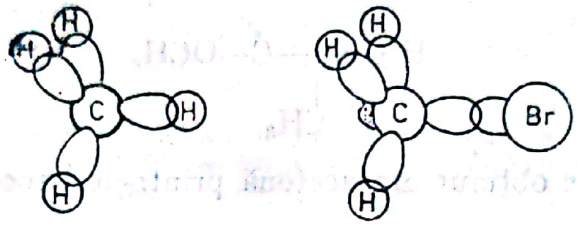
1. Inversia moleculară

Elevii ar putea fi intrigați de reacția dintre CH_3Br și OH^-. Deoarece CH_3Br nu este ionizat, de ce și cum poate fi atacat de OH^-? Deoarece toți

Scanned with OKEN Scanner

cei patru orbitali disponibili ai carbonului sînt completați în CH_3Br, cum poate forma OH^- o legătură cu carbonul, înainte ca legătura carbon-brom să se rupă?

Răspunsul la această întrebare este următorul: În CH_3Br, legătura carbon-brom are un anumit grad de „caracter ionic" — adică perechea de electroni dintre C și Br este deplasată mai aproape de Br, datorită electronegativității mai mari a atomului de halogen. Această deplasare a perechii de electroni de la carbon este echivalentă cu ocuparea incompletă a unuia din cei patru orbitali ai carbonului și permite perechi de electroni a OH^- să ia parte la formarea unei legături slabe cu carbonul. În metan, legăturile C—H sînt astfel constituite încît nu există nici un deficit de electroni la carbon și, prin urmare, nu există nici un orbital „neocupat". Aceste molecule sînt ilustrate mai jos:



Deoarece un orbital al carbonului din CH_3Br nu este complet ocupat, electronii unui reactant care se apropie se pot întrepătrunde pe partea atomului de carbon opusă legăturii C—Br. Astfel, reacția cu OH^- poate fi reprezentată ca în Figura 12-2.

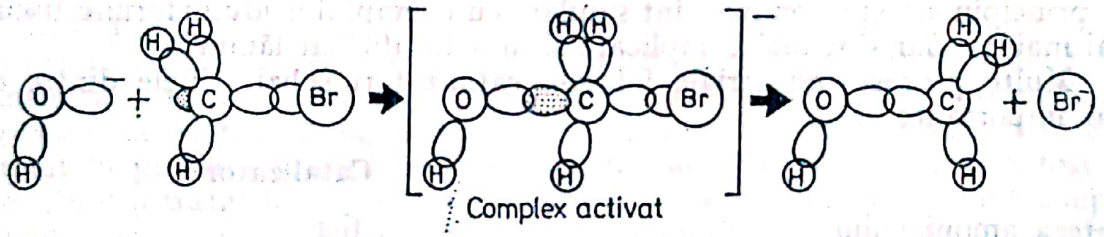


Fig. 12-2. Mecanismul schematic al reacției $CH_3Br + OH^- \rightleftarrows CH_3OH + Br^-$

O consecință a reacției conform acestei scheme este că reactantul atacant se atașează de partea atomului de carbon opusă celei unde a fost legată grupa dislocuită. Configurația grupelor în jurul atomului de carbon devine inversată în cursul procesului. (*Notă:* Comparați Figura 12-14 din Manual cu aceste reprezentări). În articolul lui J.D. Roberts, „Reacții chimice organice", *Scientific American*, noembrie 1957, p. 117, se face o discuție mai amplă a acestei reacții.

2. Reacții în lanț

Reacțiile în lanț sînt importante în multe polimerizări. Polietena, bine cunoscută elevilor, este produsă printr-un asemenea proces. Tuburile de tygon sînt un copolimer de clorură de vinil, $H_2C=CHCl$ și ftalat de butil, format printr-un mecanism de reacție în lanț.

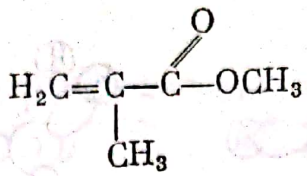
Scanned with OKEN Scanner

3. Cataliza acidă

Cataliza cu H^+ este un proces foarte important. În Manual s-a ales un exemplu simplu. Exemplul acidului formic (Figurile 12-15 și 12-16 din Manual) ilustrează pe larg și complet acest proces.

În exemplul cu acidul formic, menționăm ionul de hidrogen, H^+. Veți vedea că atunci cînd vom discuta acizii (Capitolul 14) vom folosi H_3O^+. De fapt, nu vrem să dăm justificări aici, în capitolul despre viteze, pentru forma hidratată. Nu discutați în mod special acum *nici una* din reprezentări; lăsați să discutăm motivele în Capitolul 14.

Sticla plexi este formată prin polimerizarea metacrilatului de metil



Monomerul este obținut din acetonă printr-un proces catalizat de acizi.

4. Alți catalizatori

În cazul multor catalizatori folosiți în practică, se formează un complex, ca rezultat al unor interacțiuni cu anumite centre de pe suprafața solidă a metalului sau oxidului (de obicei SiO_2, Al_2O_3 sau amestecuri SiO_2—Al_2O_3). În principiu aceste exemple sînt similare cu exemplul acidului formic discutat mai înainte, dar sînt mai complicate și încă insuficient lămurite.

Multe procese industriale folosesc catalizatori solizi. Unele dintre cele mai importante sînt:

	Catalizator
sinteza amoniacului	fier
fabricarea H_2SO_4	Pt
cracarea petrolului	SiO_2—Al_2O_3
reformarea fracțiilor petroliere pentru a obține izomeri cu cifre octanice mai mari	Pt depusă pe SiO_2—Al_2O_3

Uneori se folosește termenul „cataliză inversă". Acesta este un mod de exprimare greșit din următoarele motive: termenul implică existența unei substanțe (neconsumată în reacție) care încetinește reacția. Pe de altă parte aceste lucru ar însemna un complex activat cu energie de activare *mai mare* decît a reacției necatalizate. Moleculele nu-și aleg însă drumul după frumusețea decorului; ele vor folosi cu precădere drumul de energie minimă. Prin urmare va avea loc reacția normală însoțită de cîteva cazuri izolate de energie mare, care ar putea trece peste o barieră mai înaltă de energie. Efectul global ar putea fi *doar* de accelerare a reacției.

Există substanțe care pot determina încetinirea reacției. Schimbarea vitezei este însă provocată de substanța care reacționează *(și este consumată)*, în timp ce se consumă un reactant necesar sau catalizatorul. Concentrația mai mică a reactantului sau consumul de catalizator determină o viteză mai lentă. De exemplu, hidroxidul de sodiu va reduce viteza de descompunere a acidului formic, consumînd catalizatorul, H^+.

Scanned with OKEN Scanner

Un exemplu mai spectaculos este reacția, aplicată industrial, în care se rup molecule lungi de hidrocarburi (cracare) și se adiționează hidrogen. Procesul folosește un catalizator de platină, sub formă de bucățele foa te mici (cu diametre de cîteva sute de Å), ceea ce asigură o arie superficiarlă foarte mare. Sulful reacționează cu suprafața platinei și, efectiv, o distruge. În toate cazurile reacția se oprește după adaosul unor urme de sulf, care este numit „otravă" pentru catalizatorul respectiv.

12–9. Recapitulare

MATERIAL SUPLIMENTAR

Cărți

E.L. King, HOW CHEMICAL REACTIONS OCCUR (*Cum se produc reacțiile chimice*), W.A. Benjamin, Inc., New York (1964). Se ocupă cu toate problemele din acest capitol. Este cuprins și tratat și echilibrul chimic.

Articole

Chemistry, **40**, aprilie, p. 29 (1967) discută reacția $I_2 + H_2 \rightleftarrows 2\ HI$

DISCUTAREA PRINCIPIILOR DE BAZĂ

În Capitolul 11 ați discutat modul în care se află bilanțul energetic al unei reacții chimice — atît modul de măsurare, cît și de calcul. Ați mai arătat și unele căi posibile de stocare a energiei într-o moleculă. În Capitolul 12 vă veți ocupa cu vitezele reacțiilor chimice. Poate vă mirați de ce insistăm atît de mult în privința vitezelor de reacție, mai ales că acest subiect a fost în general puțin tratat în cursurile de chimie de la licee. Dacă aveți dubii asupra rațiunii unei asemenea tratări, gîndiți-vă la scopul final al chimiștilor — adică prezicerea condițiilor care induc producerea unei reacții chimice. Chimistul este confruntat cu trei întrebări fundamentale: Reacția poate avea loc? Cît timp va dura? Cît va avansa reacția?

În Capitolul 11 s-a stabilit că multe reacții au loc cu degajare de căldură. În unele din asemenea cazuri (reacția dintre NO și O_2), tot ceea ce se cere este ca reactanții să vină în contact; în altele (reacția lui H_2 cu O_2), reactanții trebuie să fie încălziți sau aprinși cu ajutorul unei scîntei. Ce anume este răspunzător de marea diferență dintre vitezele acestor două reacții exoterme? Această problemă va fi studiată în oarecare detalii în cadrul acestui capitol. Se poate scoate în evidență acum că totuși multe reacții, chiar și cele exoterme, necesită furnizarea unei cantități de energie pentru a se declanșa. Această energie de „declanșare" este pusă din nou în libertate pe măsură ce se desfășoară reacția. Deoarece energia necesară pentru a iniția reacția nu este absorbită în reacție, ea se numește *energie de activare*. Vitezele de reacție și energia de activare formează subiectul acestui capitol.

Accentul pe care îl punem pe energia de activare și pe vitezele de reacție nu este rezultatul cunoștințelor noastre prea avansate ale acestor proprietăți, în momentul de față — la drept vorbind o mare parte din ceea ce știm despre vitezele de reacție continuă să se obțină prin metode pur empirice — ci mai curînd din recunoașterea faptului că una din cele mai importante probleme

Scanned with OKEN Scanner

nerezolvate din chimie este prezicerea cu exactitate a vitezelor de reacție. Prezentînd chimia din acest punct de vedere, introduceți pe elevul începător în problemele cu adevărat semnificative ale chimiei moderne.

Se vor discuta următoarele probleme:

Vitezele de reacție: metode de măsurare.
Vitezele de reacție: ordinul de reacție și constantele vitezelor de reacție
Energia de activare
Curba distribuției
Factorii influențînd vitezele de reacție
Mecanismul de reacție
Mecanismul reacției hidrogen—iod
Cataliza

Vitezele de reacție: metode de măsurare

Vitezele de reacție sînt determinate măsurînd viteza cu care se modifică o anumită proprietate a reacției. Printre proprietățile care au fost studiate sînt culoarea, volumul sistemului, presiunea, indicele de refracție, rotația luminii polarizate, masa de precipitat format și *p*H-ul. Exemplele din tabelul 12-1 ilustrează modul în care se folosesc unele din aceste proprietăți. Reacțiile sînt date doar ca exemple și nu pentru a fi studiate în detaliu.

TABELUL 12-1

Exemple de utilizare a proprietăților pentru a determina vitezele de reacție

Proprietatea care se modifică	Reacția
culoarea	$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$
volumul	$N_2O_5(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g) + 1/2\ O_2(g)$
presiunea	$H_2O_2(l) \rightleftharpoons H_2O(l) + 1/2\ O_2(g)$
rotația luminii polarizate	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ (zaharoză; glucoză; fructoză)
absorbția luminii	$Eu^{2+}(aq) + H^+(aq) \rightleftharpoons Eu^{3+}(aq) + 1/2\ H_2(g)$ (europiu(II) *(incolor)*; europiu(III) *(roșu deschis)*)
masa	$Ag^+(aq) + NO_3^-(aq) + CH_3I(aq) \rightleftharpoons$ (iodură de metil) $\rightleftharpoons AgI(s) + CH_3NO_3(aq)$ (nitrat de metil)
*p*H	$(C_2H_5)_2O(aq) + HI(aq) \rightleftharpoons$ (eter etilic) $\rightleftharpoons C_2H_5I(aq) + C_2H_5OH(aq)$ (iodură de etil; etanol)

Vitezele de reacție: ordinul de reacție și constantele vitezelor de reacție

Din examinarea graficului trasat în Experiența 28, rezultă că viteza acelei reacții globale depinde de concentrația reactanților. Elevul se poate interesa

Scanned with OKEN Scanner

de concentrația la care ar trebui măsurată viteza și cum poate fi corelată viteza de reacție cu o anumită reacție. Această întrebare vă va da posibilitatea să folosiți unele ecuații cantitative. Să presupunem că reacția care ne interesează este dată de ecuația

$$N_2O_5 \rightleftharpoons 2NO_2 + 1/2\ O_2 \tag{1}$$

O definiție cantitativă a vitezei acestei reacții este

$$\frac{-\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} \tag{2}$$

care se traduce: modificarea concentrației pentoxidului de azot va varia cu timpul. Semnul minus arată că N_2O_5 este un reactant care se consumă pe măsură ce trece timpul. Parantezele drepte înseamnă concentrație, exprimată deseori în atmosfere pentru gaze. Deoarece valoarea raportului din expresia (2) va depinde de intervalul de timp în care s-au făcut măsurătorile, se obișnuiește să se definească viteza de reacție pentru un interval extrem de scurt de timp și să se scrie sub forma:

$$\frac{-d\,[N_2O_5]}{dt} \tag{3}$$

Deoarece experiențele arată că viteza acestei reacții este direct proporțională cu $[N_2O_5]$, putem scrie

$$\frac{-d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5] \tag{4}$$

în care k este o constantă caracteristică reacției care se studiază. Ea se numește *constanta de viteză a reacției* și definește fracțiunea de N_2O_5 care reacționează în unitatea de timp. Într-o reacție de ordinul întîi, *fracțiunea* care reacționează într-o secundă este independentă de o anumită concentrație de N_2O_5. Ecuația (4) conține doar termeni de ordinul întîi; se spune că ecuația definește o *reacție de ordinul întîi*.

Viteza reacției

$$2\ NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 \tag{5}$$

este exprimată de ecuația

$$\frac{-d[NO_2]}{dt} = k[NO_2]^2 \tag{6}$$

Viteza acestei reacții depinde de pătratul concentrației reactantului și deoarece această ecuație de viteză este de gradul doi, reacția este definită ca fiind de ordinul doi.

Constantele de viteză ale reacțiilor se calculează din același tip de date cu acelea obținute în Experiența 28; adică din date de concentrație-timp. În acest scop este convenabil de a modifica forma ecuațiilor (4) și (6) prin integrare. Ecuația (4) duce la

$$\ln [N_2O_5] = -kt + \ln[N_2O_5]_0 \tag{7}$$

în care $[N_2O_5]_0$ este concentrația inițială de N_2O_5 la t = zero. Prescurtarea ln înseamnă logaritm natural (ln = 2,303 logaritm în baza 10). Observați

Scanned with OKEN Scanner

că ecuația (7) este de forma $y = mx + b$, a cărei reprezentare grafică este o linie dreaptă. Exemple de reprezentări ale unor date de viteză pentru o ecuație de ordinul întîi sînt prezentate în figurile 12-3. În figura 12-3A datele sînt reprezentate ca în experiența 28. În figura 12-3B se reprezintă logaritmul (în baza 10) al concentrației în raport cu timpul. Panta dreptei este egală cu $-k/2{,}3$ și deci k se poate calcula ușor.

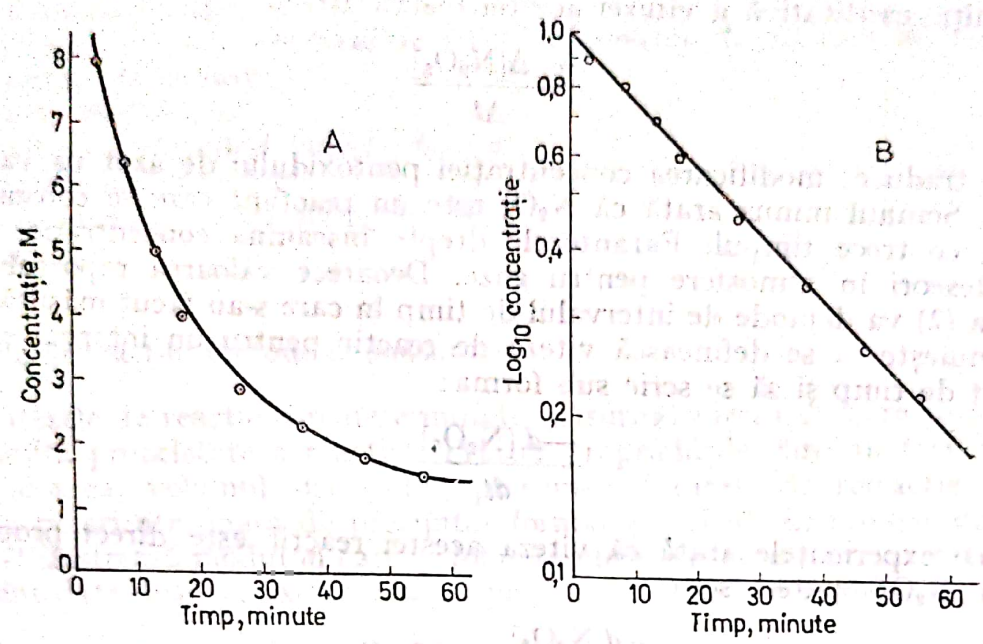


Fig. 12-3. Două procedee de a reprezenta aceleași date de viteză

Fa fel se poate integra și ecuația (6) dînd

$$\frac{1}{[NO_2]} = + kt + \frac{1}{[NO_2]_0} \qquad (8)$$

care, de asemenea, este de forma $y = mx + b$. O reprezentare a lui $1/[NO_2]$ în funcție de timp va da o linie dreaptă cu o pantă egală cu $+k$, dînd constanta de viteză a unei reacții de ordinul doi. Ar fi bine să folosiți procedeele discutate mai înainte pentru a demonstra elevilor mai curioși cum se obțin constantele de viteză.

Produsul exponenților termenilor de concentrație ai unei ecuații de viteză ar putea să nu fie un număr întreg, ci un număr fracționar sau zero. În aceste cazuri se spune că ordinul de reacție este fracționar sau zero. Nu se petrece nimic special în cazul unei reacții de ordin fracționar.

Ordinele fracționare rezultă din reacții succesive. Se arată mai jos un asemenea caz general. Constanta de echilibru este notată cu K, iar constanta de viteză prin k.

$$A_2 = 2\ A(\text{rapid}) \qquad K = \frac{[A]^2}{[A_2]}$$

$$A + X = B\ (\text{lent})$$

$$\frac{-d[X]}{dt} = k[A][X]$$

Scanned with OKEN Scanner

Însă, din prima reacție

$$[A] = \sqrt{K[A_2]}$$

deci

$$\frac{-d[X]}{dt} = k\sqrt{K}[A_2]^{1/2}[X]$$

Un exemplu specific îl prezintă reacțiile diboranului:

$$B_2H_6 \rightleftarrows 2\ BH_3$$

$$BH_3 + X \rightleftarrows \text{produși}$$

Diversele constante de viteză ale diferitelor ordine de reacție se exprimă în unități diferite. Acestea sînt arătate mai jos:

Ordin	k	Unități (concentrația în moli/litru)
0	k_0	moli/litru/s
1	k_1	s^{-1}
2	k_2	litru mol^{-1} $secundă^{-1}$
⋮	⋮	⋮
n	k_n	$litru^{n-1}$ mol^{1-n} $secundă^{-1}$

Energia de activare

Energia de activare a fost comentată în paragraful introductiv. În cadrul expunerilor dumneavoastră trebuie să discutați acest subiect mai în detaliu. Mulți elevi ar putea dori să afle mai multe despre energia de activare. De exemplu: Cum se măsoară? Dacă se poate calcula? Ce semnificație are? Energiile de activare pot fi calculate pentru unele reacții foarte simple, cum ar fi $H^* + H - H \leftrightarrows H - H^* + H$ (asteriscul este folosit aici mai mult pentru a marca unul dintre atomii de hidrogen). Asemenea calcule implică utilizarea mecanicii cuantice, ceea ce depășește gradul nostru de cunoștințe în momentul de față. Pe de altă parte, elevii mai interesați pot înțelege modul în care se măsoară energia de activare. În Experiența 28, elevii au studiat modul în care variază viteza unei reacții cu temperatura. Asemenea date pot fi folosite pentru a calcula vitezele specifice de reacție la diverse temperaturi. S-a demonstrat experimental că variația vitezei specifice de reacție cu temperatura este dată de ecuația:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \qquad (9)$$

în care $\ln = 2{,}303\ \log_{10}$, E_a — energia de activare, T — temperatura absolută și R — constanta gazelor (1,99 $cal.mol^{-1} \cdot grad^{-1}$). Integrarea ecuației (9) dă:

$$\log_{10} k = \frac{-E_a}{2{,}3R}\left(\frac{1}{T}\right) + B \qquad (10)$$

Scanned with OKEN Scanner

în care B este o constantă. Și în acest caz, reprezentînd $\log_{10}k$ în funcție de $1/T$ se obține o dreaptă care are panta

$$-\frac{E_a}{2{,}3R}$$

Energia de activare poate fi evaluată apoi din panta acestei drepte. Energiile de activare au fost evaluate în acest mod pentru o serie de reacții și au valori cuprinse între 1 și 100 kcal/mol. Energii de activare ridicate corespund la viteze lente de reacție.

Scriind din nou ecuația (10) pentru a exprima diferența vitezelor de reacție la temperaturile T_1 și T_2, rezultă:

$$2{,}3\log_{10}\frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (11)$$

Ați auzit probabil fraza că „o creștere a temperaturii cu 10°C aproape că dublează viteza de reacție". Să cercetăm această afirmație. Punînd $k_2 = 2k_1$ și $T_2 = T_1 + 10$, rezultă din ecuația (11) că afirmația este corectă la temperatura camerei, dacă E_a este circa 12 kcal/mol. Deducerea ecuației (11) include ipoteza că E_a este constantă cu variația temperaturii.

Observăm imediat două dificultăți cu această regulă empirică. În primul rînd, regula nu se poate aplica decît pe un interval îngust în jurul temperaturii camerei. De exemplu, viteza unei asemenea reacții se va modifica doar cu 20% la creșterea temperaturii de la 325°C la 335°C. La —125°C, o creștere de 10°C va produce o *mărire de 28 ori a vitezei*! În al doilea rînd, nu toate (și nici chiar majoritatea) reacțiile sînt obligate să aibă $E_a = 15$ kcal/mol.

Puteți totuși folosi expresia, spunînd că uneori este adevărată și că aceasta ilustrează cît de mare poate fi efectul temperaturii. Doar elevii mai buni au nevoie să li se spună că, pentru motivele arătate mai sus, efectul poate fi fie mai mare, fie mai mic.

Aceste rezultate sînt dovezi suplimentare că moleculele cu energie în exces față de un anumit minim de energie sînt cele mai probabile de a reacționa. Referindu-vă la Figura 12-2 din Manual se vede că o ușoară creștere a temperaturii nu mărește prea mult energia cinetică medie a moleculei. Dacă reacția are loc în special între molecule cu o energie cinetică medie, o asemenea creștere mică a temperaturii poate să nu provoace nici un efect marcat asupra vitezei de reacție. O modificare marcată a vitezei unor reacții cu creșterea temperaturii ar fi fost de așteptat doar dacă ar reacționa numai moleculele cu energie mai mare decît E, din Figura 12-2, deoarece doar numărul de asemenea molecule cu energie ridicată va crește atît de repede cu temperatura.

Curba de distribuție

Confirmarea ipotezei că doar o anumită fracțiune din moleculele unui sistem posedă suficientă energie pentru ca reacția să devină probabilă atunci cînd ele se ciocnesc, rezultă dintr-un calcul al numărului de ciocniri dintr-un sistem molecular. O ecuație (dedusă din teoria cinetică moleculară) pentru calculul numărului de ciocniri dintre moleculele de același fel este

$$Z = \frac{1}{2}\sqrt{2}\pi n^2 d^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 2n^2 d^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} \qquad (12)$$

Scanned with OKEN Scanner

în care n este numărul de molecule pe cm^3, d este diametrul molecular și $\sqrt{8kT/\pi m}$ este viteza medie a unei molecule cu masa m. Rezolvarea ecuației (12) arată că moleculele de HI la 280°C și o concentrație de 1 mol/litru se ciocnesc de circa 6×10^{13} ori pe secundă pe cm^3. Totuși, reacționînd după ecuația

$$2\ HI \rightleftharpoons H_2 + I_2 \tag{13}$$

se formează H_2 cu o viteză de numai aproximativ 2×10^{14} molecule pe secundă pe cm^3, ceea ce înseamnă că doar trei din circa 10^{18} ciocniri sînt eficiente în producerea reacției. Aparent moleculele trebuie să capete o anumită energie critică înainte de a putea reacționa. Această energie este ceea ce trebuie să capete reactanții pentru a urca dealul energiei potențiale, prezentat în Figura 12-5 din Manual.

Factorii care influențează vitezele de reacție

Am presupus că moleculele nu reacționează atît timp cît nu vor poseda energia de activare necesară. Elevul poate întreba dacă toate moleculele de acest tip reacționează atunci cînd se ciocnesc. Pentru a răspunde la această întrebare, trebuie să cunoașteți numărul de molecule care posedă energia de activare necesară. O aproximare a acestui număr se poate face din forma exponențială a ecuației (9):

$$k = Ae^{-E_a/RT} \tag{14}$$

Această ecuație a fost stabilită prima dată de Arrhenius. Factorul $e^{-E_a/RT}$ definește fracția de molecule care posedă energia necesară pentru a reacționa. Pe baza teoriei simple a ciocnirilor prezentată în Manual (paragrafele 12-2—12-4), constanta vitezei de reacție, k, trebuie să fie egală cu produsul dintre numărul total de ciocniri moleculare și fracția, $e^{-E_a/RT}$, din aceste ciocniri care posedă energia de activare necesară, E_a. Dacă această afirmație ar fi adevărată, termenul A din ecuația (14) ar fi chiar numărul de ciocniri moleculare. Acest model simplu se aplică satisfăcător la cîteva reacții în stare gazoasă. Folosind definiția simplă a lui A și valoarea măsurată E_a pentru descompunerea HI, putem calcula pe k egal cu $2{,}10 \times 10^{-3}$ litri/mol. s la 700 K. Valoarea experimentală este $1{,}57 \times 10^{-3}$. Totuși, la majoritatea reacțiilor chimice, viteza calculată pe baza acestui model este mult mai mare decît viteza experimentală.

Modelul simplu prezentat în Manual presupune sfere elastice, dure, care se pot ciocni cu transferul liber al energiei cinetice. Dacă o moleculă este lovită de o altă moleculă avînd energia corespunzătoare, ar putea avea loc o reacție, iar vitezele de reacție calculate pe baza acestui model simplu ar concorda cu vitezele de reacție măsurate. Abaterea observată înseamnă că modelul nostru simplu nu este perfect corect.

Că un asemenea model nu reproduce comportarea moleculelor mai complicate nu este într-adevăr surprinzător, deoarece moleculele implicate în asemenea reacții pot conține o serie de legături, dintre care doar una singură este ruptă într-o anumită reacție. Pentru ca reacția să aibă loc, ciocnirea trebuie să se producă într-un asemenea mod încît cea mai mare parte din energie să se confere legăturii care trebuie ruptă; adică moleculele trebuie să se ciocnească cu orientarea corespunzătoare. Condiția ca moleculele să se ciocnească

Scanned with OKEN Scanner

cu o anumită orientare spațială pentru ca probabilitatea de producere a reacției să fie maximă, se numește *geometria ciocnirilor*. S-a propus ca ecuația (14) să se scrie sub forma

$$k = pZe^{-E_a/RT} \tag{15}$$

în care p, factorul steric, exprimă condiția geometrică, iar Z, factorul de frecvență, se referă la numărul de ciocniri. Vezi discuția mai cuprinzătoare a ecuației Arrhenius de la p. 375.

Orientarea spațială cea mai favorabilă pentru o reacție chimică poate fi o orientare care să posede o energie potențială mare la apropierea moleculelor de reactanți. Datorită atît sarcinilor ionice, cît și celor rezultate din dipolii permanenți și induși, moleculele tind să se apropie unele de altele cu anumite orientări preferențiale. Mai departe, două molecule se pot ciocni cu energie suficientă pentru a reacționa și de fapt, totuși să nu reacționeze, deoarece energia de vibrație este cuantificată și ar putea să nu fie transferată în modul corespunzător. *Specia moleculară formată prin ciocnirea moleculelor cu suficientă energie pentru a reacționa se numește complex activat.* Chiar și formarea unui asemenea complex nu înseamnă obligatoriu producerea reacției, deoarece complexul are o anumită probabilitate de descompunere cu refacerea reactanților și nu a produșilor de reacție. Așadar, răspunsul la întrebarea elevilor este că moleculele cu suficientă energie de activare pot să se ciocnească și fără să reacționeze. O concluzie a discuției de mai sus este că în toate reacțiile, atît endoterme, cît și exoterme, complexul activat se descompune întotdeauna cu punerea în libertate de energie.

Mecanisme de reacție

Elevul începător ar putea crede că ecuațiile chimice definesc mecanismul prin care are loc reacția, adică numărul de molecule de reactanți scris în ecuație trebuie să se ciocnească simultan în vederea formării produșilor de reacție. Dacă acest lucru este adevărat pentru unele reacții, nu este adevărat pentru majoritatea lor. De exemplu, la descompunerea HI, ecuația (13), două molecule de HI se ciocnesc și formează H_2 și I_2. În reacția Fe^{2+} și MnO_4^-, cinci Fe^{2+} și opt H^+ nu se ciocnesc simultan cu un MnO_4^-. Într-adevăr, așa cum s-a arătat în Manual, chiar și o ciocnire triplă este destul de rară. Se consideră că reacțiile complexe au loc printr-o serie de etape simple. Mecanismul unei reacții se deduce prin studiul vitezelor de reacție. Se vor da unele exemple pentru a ilustra cum se face acest lucru.

Am presupus că moleculele trebuie să se ciocnească pentru a reacționa. La descompunerea HI aceasta înseamnă că două molecule trebuie să se ciocnească pentru a forma H_2 și I_2. Astfel, ar trebui să ne așteptăm ca viteza acestei reacții să fie dată de ecuația

$$\frac{-d[\mathrm{HI}]}{dt} = k[\mathrm{HI}]^2 \tag{16}$$

Experimental, viteza acestei reacții confirmă această ecuație de viteză de ordinul doi. Se spune că o asemenea reacție este bimoleculară, adică mecanismul real implică ciocnirea a două molecule.

Conform teoriei ciocnirilor, toate reacțiile ar trebui să fie cel puțin bimoleculare, deoarece trebuie ca minimum două molecule să se ciocnească pen-

Scanned with OKEN Scanner

tru a avea loc reacția. Totuși, descompunerea N_2O_5, ecuația (1), și o serie de alte reacții, urmează o lege de viteză de ordinul întîi [ecuația (4)]. Cum se poate explica ordinul unor asemenea reacții pe baza teoriei ciocnirilor? Este foarte probabil că o reacție chimică de ordinul întîi este, de fapt, bimoleculară și nu implică simpla descompunere a unei molecule, deși sînt multe reacții ale căror viteze sînt foarte bine definite de o lege de viteză de ordinul întîi. O asemenea reacție este descompunerea ozonului. Un mecanism probabil al acestei reacții este prezentat de următoarea serie de ecuații:

$$O_3 + O_3 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O_3^* + O_3 \text{ (rapid)} \tag{17}$$

$$O_3^* \overset{k_3}{\rightleftharpoons} O_2 + O \text{ (lent)} \tag{18}$$

$$O + O_3 \rightleftharpoons 2\ O_2 \tag{19}$$

Viteza de formare a oxigenului este controlată de descompunerea lentă a ozonului activat, O_3^*, indicată în ecuația (18) și poate fi scrisă

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_3[O_3^+] \tag{20}$$

Observați că $d[O_2]/dt$ este pozitiv deoarece O_2 este un produs de reacție și *se formează* în timp. Reacția (17) este reversibilă și, la echilibru, la presiuni relativ mari, concentrația moleculelor activate rămîne oarecum constantă:

$$\frac{[O_3^*]}{[O_3]} = \frac{k_1}{k_2} = K_e \tag{21}$$

De aceea, viteza de descompunere a ozonului pare să fie de ordinul întîi, deși implică unele ciocniri bimoleculare.

Sînt posibile și reacții trimoleculare, dar destul de rar. Acest lucru pentru că ciocnirile triple sînt destul de puțin frecvente. Un exemplu de reacție trimoleculară, care urmează o lege de viteză de ordinul trei, este

$$2\ NO + O_2 \rightleftharpoons 2\ NO_2 \tag{22}$$

Viteza acestei reacții este dată de ecuația:

$$\frac{-d[NO]}{dt} = k[NO]^2[O_2] \tag{23}$$

Mecanismul reacției hidrogen—iod

Vă veți mira de modul nostru de tratare a reacției dintre hidrogen și iod, deoarece este diferit de cel descris în majoritatea manualelor. Încă din 1967, J.H. Sullivan a publicat rezultatele unei serii de experiențe, mai mult sau mai puțin explicate printr-un mecanism diferit. Vedeți *J. Chem. Phys.*, 46, 75 (1967). Să vedem care era teoria anterioară și apoi să discutăm interpretările lui Sullivan.

Constanta de viteză a unei reacții chimice depinde de temperatură, conform ecuației lui Arrhenius (14), p. 337. Reprezentînd pe log k în funcție

de $1/T$, rezultă o dreaptă cu panta $-E_a/2{,}3R$, ca în ecuația (10). Figura 12-4 prezintă datele lui Sullivan reprezentate în acest mod. Cerculețele negre indică rezultatele determinate în același mod și folosite de Bodenstein în lucrarea sa clasică, efectuată în 1894—1897. Aceasta este lucrarea citată în mod obișnuit. Erau necesare temperaturi relativ mari (556—781 K), deoarece viteza de reacție este lentă la temperatura camerei.

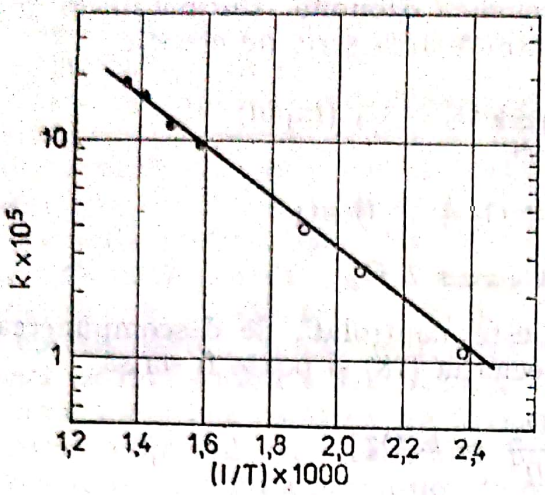


Fig. 12-4. Reprezentarea Arrhenius a reacției H_2+I_2

Bodenstein a găsit că experiențele sale concordă cu următoarea expresie a vitezei:

$$\text{Viteza} = \frac{d[\text{HI}]}{dt} = k[\text{H}_2]\,[\text{I}_2] \qquad (24)$$

Chimiștii au recunoscut de mult că mai multe mecanisme diferite pot duce la aceeași expresie a vitezei, dar părea să nu existe nici o cale pentru a putea decide care dintre mecanismele posibile este cel corect. Dilema rezultă din faptul că cele două mecanisme, cele mai probabile, sînt într-un sens corelate de echilibrul de disociere a moleculelor de iod în atomi. Cele două posibilități sînt descrise de următoarele ecuații.

Pentru reacția directă între molecule

$\text{H}_2 + \text{I}_2 \xrightarrow{k_1} 2\ \text{HI}$ etapa determinantă de viteză în care viteza este exprimată de ecuația (24)

Cea mai simplă interpretare sugerează că etapa cea mai lentă din reacție implică ciocnirea unei molecule de hidrogen cu o moleculă de iod.

În reacția dintre atomi (mecanismul atomic)

$$\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\ \text{I} \quad K = [\text{I}]^2/[\text{I}_2]$$

$\text{H}_2 + 2\ \text{I} \xrightarrow{k_2} 2\,\text{HI}$ etapa determinantă de viteză în care viteza este exprimată prin ecuația

$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k_2[\text{H}_2][\text{I}]^2$$

În această interpretare, etapa lentă implică o ciocnire triplă între o moleculă de hidrogen și doi atomi de iod. Disocierea iodului molecular în iod atomic ne permite să schimbăm forma acestei ecuații, deoarece:

$$[\text{I}]^2 = K[\text{I}_2]$$

Scanned with OKEN Scanner

Astfel

$$\frac{d[HI]}{dt} = k_2K[H_2][I_2]$$

$$= k_1[H_2][I_2]$$

Sullivan a arătat cum să se rezolve problema, generînd iod atomic prin metoda fotochimică. Aceasta înseamnă că etapa determinantă de viteză poate fi studiată la temperaturi relativ scăzute. Sullivan a folosit lumină (5780 Å) pentru a descompune I_2 în atomi de I. El a găsit că în prezență de H_2, viteza de formare a HI este proporțională cu $[I]^2$ și nu cu I_2. Cerculețele albe din Figura 12-4 indică aceste rezultate. Faptul că aceste valori cad pe aceeași dreaptă cu acelea obținute prin metoda lui Bodenstein (cerculețele negre) înseamnă că pentru ambele serii de date, constantele din ecuația lui Arrhenius sînt aceleași. Aceste rezultate reprezintă o dovadă fermă în favoarea mecanismului atomic dat mai sus și nu a mecanismului molecular, care a fost acceptat timp de peste cincizeci de ani.

Sullivan a mai arătat că mecanismul de reacție în lanț care se aplică la reacțiile H_2+Cl_2 și H_2+Br_2, nu este aplicabil la reacția H_2+I_2. Mecanismul în lanț ar fi impus probabil ca viteza de formare a HI să fie proporțională cu [I].

Nu încercați să discutați aceste argumente cu clasa. Totuși, poate vreți să arătați că acest exemplu este asemănător cu descoperirea recentă că gazele rare pot forma compuși. În ceea ce privește reacția H_2+I_2, lumea științifică trebuie acum să renunțe la mecanismul molecular și să-l accepte pe cel atomic *pentru că s-au efectuat noi experiențe care nu pot fi explicate prin mecanismul molecular*. O discuție asupra acestui subiect se găsește în *Chemistry*, 40, 29 (1967), sub titlul „O teorie îmbătrînită respinsă".

Cataliza

Am postulat că un catalizator funcționează prin crearea unei noi căi de reacție, cu o energie de activare mai mică (Figura 12-12 din Manual). Unii elevi ar putea dori să afle mai multe lucruri despre mecanismul prin care acționează un catalizator. Unele căi posibile prin care se poate efectua reacția mai rapidă sînt prin (a) accelerarea formării noului complex activat; (b) realizarea unei căi prin care energia să poată fi transferată treptat; sau (c) favorizarea geometriei optime. Se cunosc două categorii mari de catalizatori — catalizatori eterogeni și catalizatori omogeni. Catalizatorii eterogeni sînt, de obicei, substanțe solide avînd o arie superficială foarte mare, fie fin divizate, ca negrul de platină, fie foarte poroase, ca, de exemplu, cărbunele activ.

Un catalizator eterogen (un sistem în două faze; de cele mai multe ori reactanți gazoși pe un catalizator solid) poate fi descris ca avînd un număr mare de molecule pe suprafață. Moleculele din masa materialului își au forțele de legătură neutralizate în toate direcțiile. Moleculele de pe suprafață au proprietăți deosebite, datorită satisfacerii incomplete a întregii lor capacități de legătură. Cînd o moleculă dipolară, ca HI, lovește, în orientarea corectă, o asemenea suprafață, ea va adera la suprafața catalizatorului. Vibrațiile sale vor fi alterate de catalizator și probabil că va căpăta suficientă energie pentru a se disocia. După aceasta este mult mai probabil ca o altă mole-

Scanned with OKEN Scanner

culă de HI să o lovească pe cea adsorbită în orientarea corectă pentru reacție. Catalizatorii solizi sînt într-adevăr foarte eficienți în ceea ce privește mărirea vitezei de descompunere a HI. Energia de activare de 44 kcal/mol a reacției necatalizate scade la 25 kcal/mol pe suprafața platinei și la 14 kcal/mol pe suprafața aurului.

Reacția dintre H_2 și O_2 este puternic exotermă, dar un amestec din cele două gaze poate fi păstrat la infinit fără să reacționeze într-o măsură apreciabilă. Dacă, însă, cele două gaze sînt aduse împreună în contact cu suprafața platinei fin divizate, se aprind cu flacără. Aparent, frecvența de vibrație este alterată atît de mult încît moleculele de oxigen se disociază de fapt în atomi cu energia de activare necesară pentru a reacționa atunci cînd se ciocnesc cu o moleculă de hidrogen.

RĂSPUNSURI LA EXERCIȚII ȘI PROBLEME

Exercițiul 12-1

Presupuneți că aveți 1 mol de HI gazos într-un vas de 1 litru la 400°C.

(a) Care este concentrația de HI în moli/litru?

(b) Care ar fi concentrația dacă aceeași cantitate de HI ar fi pusă într-un vas de 500 ml?

Prezicеți în care caz, (a) sau (b), reacția va fi mai rapidă.

Răspuns

(a) 1 *M*

(b) 2 *M*

(c) O reacție care este dependentă de concentrația de HI va fi mai rapidă în ...azul (b).

... gaze și solide sînt foarte importante, în special în multe ... Pe baza ipotezei raționale că moleculele de gaz trebuie ... solidul pentru a avea loc reacția, comparați vitezele de ... următoarele trei cazuri. De fiecare dată se consideră aceeași masă ... leculele de gaz se ciocnesc cu un solid.

(a) format din cuburi cu latura de 1 cm;

(b) format din cuburi cu latura de 10^{-1} cm;

(c) format din cuburi cu latura de 10^{-3} cm.

...ie va fi cea mai rapidă în cazul (c) deoarece prezintă cea ... suprafață solidă și, așadar, cele mai multe ciocniri în uni- ... Urmează apoi cazul (b), iar cazul (a) va fi cel mai lent. Ariile ... sînt în raport de 1:10:1000.

culă de HI să o lovească pe cea adsorbită în orientarea corectă pentru reacție. Catalizatorii solizi sînt într-adevăr foarte eficienți în ceea ce privește mărirea vitezei de descompunere a HI. Energia de activare de 44 kcal/mol a reacției necatalizate scade la 25 kcal/mol pe suprafața platinei și la 14 kcal/mol pe suprafața aurului.

Reacția dintre H_2 și O_2 este puternic exotermă, dar un amestec din cele două gaze poate fi păstrat la infinit fără să reacționeze într-o măsură apreciabilă. Dacă, însă, cele două gaze sînt aduse împreună în contact cu suprafața platinei fin divizate, se aprind cu flacără. Aparent, frecvența de vibrație este alterată atît de mult încît moleculele de oxigen se disociază de fapt în atomi cu energia de activare necesară pentru a reacționa atunci cînd se ciocnesc cu o moleculă de hidrogen.

RĂSPUNSURI LA EXERCIȚII ȘI PROBLEME

Exercițiul 12-1

Presupuneți că aveți 1 mol de HI gazos într-un vas de 1 litru la 400°C.

(a) Care este concentrația de HI în moli/litru?

(b) Care ar fi concentrația dacă aceeași cantitate de HI ar fi pusă într-un vas de 500 ml?

(c) Preziceți în care caz, (a) sau (b), reacția va fi mai rapidă.

Răspuns

(a) 1 *M*

(b) 2 *M*

(c) O reacție care este dependentă de concentrația de HI va fi mai rapidă în cazul (b).

Exercițiul 12-2

Reacțiile dintre gaze și solide sînt foarte importante, în special în multe procese industriale. Pe baza ipotezei raționale că moleculele de gaz trebuie să se ciocnească cu solidul pentru a avea loc reacția, comparați vitezele de reacție în următoarele trei cazuri. De fiecare dată se consideră aceeași masă de solid. Moleculele de gaz se ciocnesc cu un solid.

(a) format din cuburi cu latura de 1 cm;

(b) format din cuburi cu latura de 10^{-1} cm;

(c) format din cuburi cu latura de 10^{-3} cm.

Răspuns

Viteza de reacție va fi cea mai rapidă în cazul (c) deoarece prezintă cea mai mare arie de suprafață solidă și, așadar, cele mai multe ciocniri în unitatea de timp. Urmează apoi cazul (b), iar cazul (a) va fi cel mai lent. Ariile relative sînt în raport de 1:10:1000.

Scanned with OKEN Scanner

Exercițiul 12-3

Imaginați cinci persoane care vor să spele împreună vasele după o masă. Primele două strîng masa și, dau vasele celei de a treia persoane. Ea le spală și le dă mai departe. Ultimele două persoane le șterg și le așează la locul lor. Care fază este probabil etapa determinantă de viteză? Discutați cum s-ar influența viteza procesului global dacă ar mai veni și o a șasea persoană care: (a) ar ajuta la strînsul mesei; (b) ar ajuta la spălatul vaselor; (c) ar ajuta la ștersul vaselor.

Răspuns

Etapa de spălare a vaselor este probabil determinantă de viteză. Cea de a șasea persoană nu ar modifica viteza globală dacă ar ajuta la strînsul mesei sau la ștergerea vaselor. Dacă va spăla însă vasele, va mări viteza, probabil dublînd-o.

Prezența unei a doua persoane care spală vasele ar putea determina ca o altă etapă să devină determinantă de viteză — probabil ștergerea vaselor. Insistați asupra faptului că întotdeauna există o etapă care stabilește viteza. Eliminarea doar a unei singure „strangulări" face ca următoarea etapă cu rol limitativ să joace acum rolul principal.

Problema 1

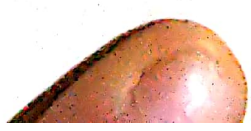
Viteza de deplasare a unui automobil poate fi exprimată în unități de km/oră. În ce fel de unități veți exprima viteza:
(a) de mișcare a unui film de cinema prin proiector;
(b) de rotație a axului unui motor;
(c) de cîștig de altitudine;
(d) de consum de lapte al unei familii;
(e) de producție de automobile a unei fabrici de asamblare auto.

Răspuns

Se pot da tot felul de răspunsuri. Unele dintre ele ar putea fi:
(a) cadre/secundă, metri de film/secundă
(b) rotații/minut (rpm)
(c) metri/secundă
(d) litri/săptămînă
(e) automobile/zi

Problema 2

Indicați, în fiecare caz, reacția care va avea cea mai mare viteză. Se presupune că ambele reacții au loc în condiții similare.
(a) ruginirea fierului sau coclirea cuprului;
(b) arderea cerii sau arderea hîrtiei;
(c) evaporarea benzinei sau evaporarea apei.



Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

(a) Fierul rugineşte mai repede decît se coclește cuprul. Se presupune că reacţia are loc în aer, în condiţii normale.
(b) Hîrtia arde mai repede decît ceara.
(c) Benzina se evaporă mai rapid ca apa.

Problema 3

Explicaţi (la nivel molecular) de ce o creştere a concentraţiei unui reactant poate provoca o creştere a vitezei de reacţie.

Răspuns

Pe măsură ce creşte concentraţia moleculelor de reactant, creşte şi numărul de ciocniri pe secundă ale reactantului. Dacă viteza de reacţie este cît de cît limitată de asemenea ciocniri, viteza creşte.

Problema 4

Viteza unei reacţii în stare gazoasă poate creşte dacă se măreşte presiunea totală. Stabiliţi trei metode prin care poate fi mărită presiunea unui sistem gazos.

Răspuns

(1) Se reduce volumul vasului.
(2) Se măreşte temperatura la volum constant.
(3) Se adaugă mai mult material.
(4) Se iniţiază o reacţie care produce mai multe molecule decît numărul de molecule care se consumă.

Problema 5

Indicaţi doi factori care ar mări viteza unei reacţii şi explicaţi de ce aceştia măresc viteza.

Răspuns

(1) Temperatura. O creştere a temperaturii măreşte numărul de particule avînd suficientă energie pentru a produce ciocniri utile. Un alt factor, dar mai puţin important decît cel menţionat, este că prin mărirea temperaturii va creşte energia cinetică medie. Aceasta va duce la viteze mai mari şi, deci, la mai multe ciocniri în unitatea de timp.
(2) Concentraţia. O creştere a concentraţiei înseamnă mai multe particule în unitatea de volum şi, deci, mai multe ciocniri în unitatea de timp.
(3) Catalizatorul. Un catalizator care măreşte viteza de reacţie acţionează astfel creind un nou mecanism. Dacă energia de activare a etapei determinante de viteză a noului mecanism este mai mică decît energia de activare a etapei lente a reacţiei necatalizate, atunci viteza de reacţie va fi mult mărită.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 6

Credeți că ecuația

$$C_2H_4(g) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$$

reprezintă într-adevăr mecanismul prin care arde etena, C_2H_4? De ce?

Răspuns

Nu. Așa cum este scrisă, reacția implică o ciocnire de patru particule. Aceasta este puțin probabil să se întîmple. Ruperea simultană a legăturilor C—C, C—H și O—O și formarea legăturilor C—O și H—O este considerată ca improbabilă.

Problema 7

Un grup de elevi pregătesc broșarea unei reviste de zece pagini. Paginile au fost tipărite și sînt așezate în zece teancuri, pagină cu pagină. Paginile trebuie să fie: (a) asamblate în ordine, (2) aliniate, și (3) capsate laolaltă. Dacă lucrează împreună trei elevi, fiecare efectuînd o operație diferită, care ar putea fi etapa determinantă de viteză? Care ar fi efectul asupra vitezei globale dacă în prima etapă ar mai lucra încă zece elevi, pe lîngă cel care asamblează paginile? Care ar fi efectul, dacă cei zece elevi ar lucra alături de elevul din etapa a doua? dar în etapa a treia?

Răspuns

Etapa 1 este faza determinantă de viteză, deoarece în cele mai bune condiții ea necesită mai mult timp decît celelalte două etape. Ajutorul dat de cei zece elevi în plus în etapa 1 s-ar reflecta printr-o creștere considerabilă a vitezei. În acest exemplu particular, o creștere considerabilă a vitezei în etapa 1 ar putea eventual face ca una din celelalte etape (de exemplu etapa 3) să devină etapa determinantă de viteză.

Aceiași zece elevi în etapa 2 sau în etapa 3 nu vor mări viteza globală, deoarece etapa lentă 1 este faza determinantă de viteză.

Problema 8

Peroxidul de hidrogen reacționează cu ionul de iodură conform următoarei ecuații:

$$2\ H^+ + 2\ I^- + H_2O_2 \longrightarrow 2\ H_2O + I_2$$

Mecanismul propus în mod obișnuit pentru această reacție este

$$H^+ + I^- + H_2O_2 \xrightarrow{\text{lent}} HOI + H_2O$$

$$H^+ + I^- + HOI \xrightarrow{\text{rapid}} I_2 + H_2O$$

(a) Convingeți-vă singuri că însumarea acestor două ecuații dă ecuația globală.

Scanned with OKEN Scanner

(b) Cum presupuneți că se va modifica viteza dacă se dublează concentrația de I^-.

Răspuns

(a) Simpla însumare dă reacția globală.
(b) În etapa determinantă de viteză, I^- apare doar o dată. De aceea dublarea lui $[I^-]$ va dubla viteza.

Problema 9

Să considerăm două gaze, *A* și *B*, aflate într-un vas la temperatura camerei. Ce efect vor avea următoarele modificări asupra vitezei de reacție dintre cele două gaze?

(a) Se dublează presiunea.
(b) Se dublează numărul de molecule de gaz *A*.
(c) Se reduce temperatura, la volum constant.

Răspuns

(a) Dublarea presiunii mărește concentrația ambilor reactanți și prin urmare mărește viteza.

(b) Dublarea numărului de molecule de *A* mărește concentrația lui *A* și deci poate duce la o creștere a vitezei de reacție.

(c) Scăderea temperaturii reduce numărul de molecule cu energie suficientă pentru a provoca o reacție. De asemenea, se reduce și numărul de ciocniri în unitatea de timp, datorită micșorării energiei cinetice a moleculelor. Ambii factori reduc viteza de reacție. Totuși, primul factor este cu mult mai important decît cel de al doilea.

Problema 10

Într-un procedeu industrial important de producere a amoniacului (procedeul Haber) reacția globală este:

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g) + 24\,000 \text{ calorii}$$

La 200°C și o presiune de 1000 atmosfere se poate obține un randament de aproximativ 98%. Procedeul folosește un catalizator care, de obicei, este constituit din oxizi micști de fier, fin divizați, conținînd cantități mici de oxid de potasiu, K_2O, și de oxid de aluminiu, Al_2O_3.

(a) Reacția este exotermă sau endotermă?

(b) Propuneți o explicație pentru faptul că reacția este, în general, efectuată la o temperatură de 500°C și o presiune de 350 atmosfere în ciuda faptului că randamentul, în aceste condiții, este doar de aproximativ 30%.

(c) Care este valoarea lui ΔH al reacției, în kilocalorii/mol $NH_3(g)$?

(d) Cîte grame de hidrogen trebuie să reacționeze pentru a forma 1,60 moli de amoniac?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

(a) Exotermă.

(b) Se folosește o temperatură mai ridicată pentru că viteza de reacție este mai rapidă la 500°C. Cei 30 % NH_3 pot fi ușor separați (prin lichefiere), iar N_2 și H_2 nereacționați pot fi recirculați. Se folosește o presiune mai scăzută, datorită prețurilor mari ale instalațiilor de presiune înaltă.

(c) $\Delta H = -12$ kcal/mol $NH_3(g)$.

(d) Trei moli de H_2 formează 2 moli de NH_3:
3/2 moli de H_2 formează 1 mol NH_3;
(1,60)(3/2) moli H_2 formează 1,60 moli NH_3;
(1,60)(3/2) moli (2,02 g/mol) = 4,85 g H_2;
4,85 g H_2 formează 1,60 moli NH_3.

Problema 11

Descrieți viața și moartea unui obiect de sticlă, de exemplu un pahar de apă gol. Folosiți noțiunea de „energie de prag".

Răspuns

În mod obișnuit, un pahar suferă multe ciocniri și lovituri fără a fi însă prea mult deteriorat — nu i s-a furnizat suficientă energie pentru a produce ruperi ale rețelei de atomi din care este constituit paharul. O lovitură suficient de puternică poate sparge paharul în bucăți. Trebuie, așadar, furnizată o cantitate minimă de energie — „energia de prag" — pentru ca paharul să se spargă.

Problema 12

Descrieți trei situații de acasă sau de la școală în care trebuie furnizată o energie minimă sau de prag pentru ca o „reacție" să aibă loc.

Răspuns

deschiderea unei sticle de băutură răcoritoare,
deschiderea unei ferestre blocate,
desfacerea unui șurub înțepenit,
împingerea unui automobil blocat,
apăsarea unui spray,
răsucirea unui comutator.

Problema 13

Explicați de ce alimentele păstrate în frigider nu se strică tot atît de repede ca alimentele lăsate pe masa din bucătărie.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Dezvoltarea bacteriilor este rezultatul final al mai multor reacții chimice. Aceste reacții sînt încetinite de temperatura scăzută din frigider. De asemenea, oxidarea directă la aer a alimentelor este încetinită la o temperatură scăzută.

Problema 14

De obicei o creștere a temperaturii cu 10°C nu dublează energia cinetică a particulelor și, deci, numărul de ciocniri nu va fi dublat. Cu toate acestea, o atare creștere de temperatură poate fi suficientă pentru a dubla viteza unei reacții lente. Cum explicați acest lucru?

Răspuns

O creștere cu 10° a temperaturii nu înseamnă mult (aproximativ a treizecea parte din valoarea temperaturii absolute în condiții normale) și totuși o asemenea creștere de temperatură are un efect marcat asupra multor viteze de reacție. Acest lucru rezultă din forma curbei de distribuție a energiei (Figura 12-2 din Manual). Energia cinetică suplimentară, produsă de creșterea temperaturii, mărește numărul de molecule avînd energie mare. În multe reacții, doar relativ puține molecule au energie suficientă pentru a fi capabile să reacționeze. Proporția acestor molecule este mult mărită de o creștere a temperaturii, chiar cu numai 10°C.

Problema 15

Care este factorul principal care produce reacția la ciocnirea unor particule?

Răspuns

Factorul principal responsabil de producerea unei reacții la ciocnirea unor particule este cantitatea de energie care trebuie să fie suficientă pentru a depăși energia de activare, declanșînd astfel reacția.

Problema 16

Referindu-vă la Figura 12-11, explicați de ce scade energia cinetică atunci cînd două molecule de HI urcă pe partea stîngă a barierei de energie și, în schimb, energia cinetică se mărește pe măsură ce H_2 și I_2 coboară pe partea dreaptă? Formulați explicația pe baza conservării energiei, arătînd ceea ce se întîmplă cu diversele particule, unele în raport cu altele.

Răspuns

Pe măsură ce moleculele de HI se apropie mai mult unele de altele, energia cinetică pe care trebuie să o posede pentru a putea realiza această stare este treptat transformată în energie potențială a complexului activat.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru realizarea acestei stări, moleculele trebuie să depășească forțele de repulsie reciprocă existente între ele; deci, complexul activat este foarte instabil.

După formarea sa, complexul activat poate fie să se scindeze și să revină la reactanții inițiali, fie să se rearanjeze și să se transforme în produșii de reacție. În oricare caz, energia potențială relativ mare pe care o posedă complexul activat se transformă în energia cinetică a moleculelor produșilor de reacție (sau a reactanților, dacă reacția nu este totală).

Problema 17

Fosforul, P_4, expus la aer se aprinde spontan formînd P_4O_{10}; ΔH al acestei reacții este -712 kcal/mol P_4.

(a) Reprezentați diagrama de energie pentru reacția globală, explicînd părțile critice ale curbei.

(b) Cîtă căldură se degajă la arderea a 12,4 g fosfor?

Răspuns

Vezi figura 12-5.

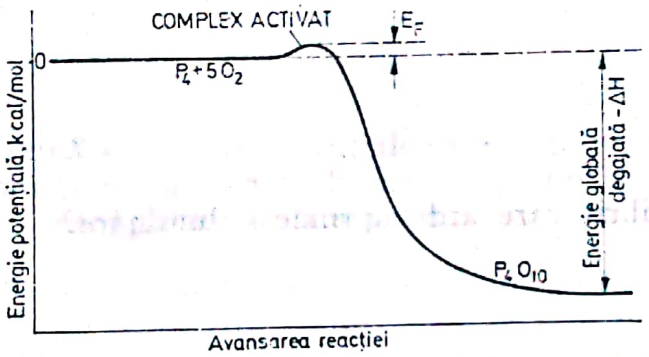


Fig. 12-5. Diagrama de energie potențială a reacției $P_4 + 5\ O_2 \rightleftarrows P_4O_{10}$

(a) Deoarece reacția este spontană, curba trebuie să cuprindă cel mult o barieră mică de energie (mică în comparație cu valoarea lui kT). Energia de activare este foarte mică. Reacția este rapidă și puternic exotermă ($\Delta H = -712$ kcal/mol). Figura arată că produșii de reacție au o energie potențială considerabil mai mică decît reactanții inițiali.

(b) $P_4 + 5\ O_2 \rightleftarrows P_4O_{10}$

$$\Delta H = -712 \text{ kcal/mol } P_4$$

$$12{,}4 \text{ g } P_4 = \frac{12{,}4 \text{ g}}{124 \text{ g/mol}} = 0{,}100 \text{ moli}$$

$$(0{,}100 \text{ moli})\left(712 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}\right) = 71{,}2 \text{ kcal căldură degajată prin arderea a 12,4 g } P_4$$

Scanned with OKEN Scanner

Problema 18

Avînd în vedere că este necesară o cantitate atît de mică de energie pentru a transforma grafitul în diamant (reamintiți-vă problema 14, Capitolul 11), cum explicați marile dificultăți întîmpinate în procedeul industrial de realizare a acestei conversii?

Răspuns

Energia de activare trebuie să fie foarte ridicată. Aceasta va duce la o viteză de reacție foarte lentă.

Poate doriți să mai adăugați și următoarele date pentru a ilustra cele discutate:

(1) Se folosește o temperatură ridicată. Aceasta mărește atît viteza reacției într-un sens, cît și a reacției inverse; de asemenea, temperatura favorizează difuzia.

(2) Se folosește o presiune înaltă. Aceasta favorizează formarea substanței care ocupă cel mai mic volum. (Aceasta este un exemplu de aplicare a principiului lui Le Chatelier, pe care elevul îl va studia în Capitolul 13). Densitatea diamantului este 3,51 g/cm^3; a grafitului, 2,25 g/cm^3.

(3) Se folosește un catalizator (un metal tranzițional). Acesta, conform modelului nostru, conferă o cale de reacție cu o barieră de energie mai mică.

Problema 19

De ce un chibrit care arde aprinde o lumînare?

Răspuns

Energia de activare a cel puțin uneia din reacțiile implicate în arderea unui chibrit este foarte mică — atît de mică de fapt încît energia furnizată chibritului prin abraziune în cursul frecării este suficientă pentru a face să se declanșeze reacția. Căldura degajată provoacă apoi o serie de reacții. Acest lucru nu mai este valabil pentru materialele din care este făcută lumînarea. Acești reactanți au o „barieră de energie" mai mare. Frecarea fitilului nu este o metodă practică de furnizare a unei energii de activare suficiente. Este necesară energia unei alte surse de căldură, chibritul.

Problema 20

Trasați o diagramă de energie pentru reacția:

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

(a) cînd C se găsește sub formă de bucăți mari de cărbune.

(b) Dacă se folosește o pulbere foarte fină de carbon, curba se modifică?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

(a) Referiți-vă la Figura 12-6

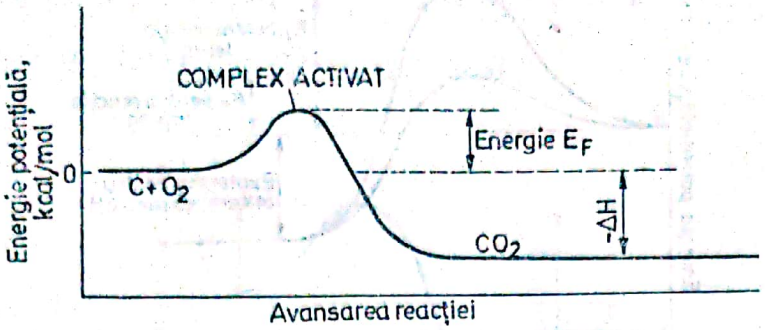


Fig. 12-6. Diagrama de energie potențială a reacției $C + O_2 \rightleftarrows CO_2$

(b) Curba rămîne neschimbată. Reacția va avea loc mai rapid, însă energia de activare va rămîne aceeași; la fel și ΔH, rămîne neschimbat. Condiția energetică pentru realizarea de ciocniri utile este determinată de natura particulelor implicate. Este adevărat că pulberea de carbon va oferi mai multe posibilități de realizare a unor ciocniri utile (cît și inutile), însă condiția energetică pentru o ciocnire utilă rămîne neschimbată.

Problema 21

Trasați o diagramă a energiei potențiale care ar putea reprezenta o reacție endotermă. Marcați zonele din curbă care reprezintă complexul activat, energia de activare, energia totală absorbită.

Răspuns

Vezi Figura 12-7.

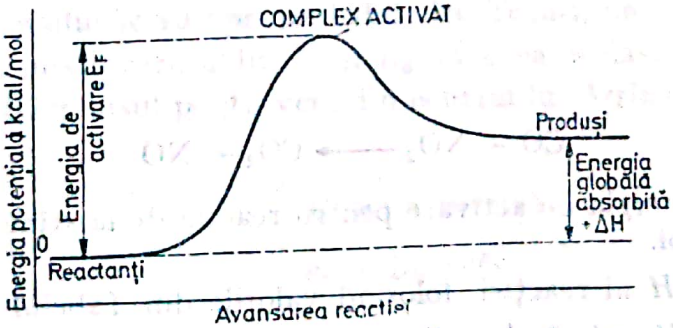


Fig. 12-7. Diagrama de energie potențială a unei reacții endoterme

Problema 22

Reprezentați diagramele de energie potențială pentru două reacții care au același ΔH. O reacție va fi însă rapidă, iar cealaltă, lentă.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns.

Vezi Figura 12-8.

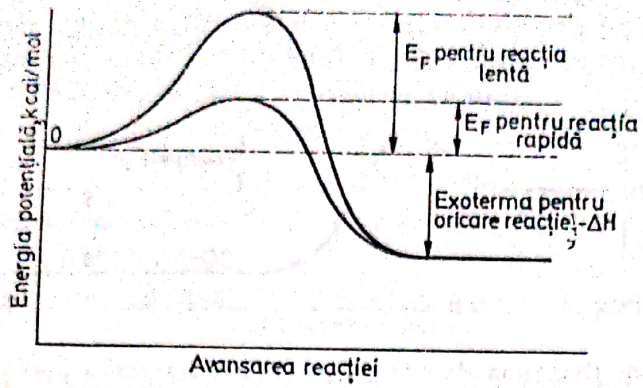


Fig. 12-8. Diagrama de energie potențială a două reacții avînd același ΔH, dar cu viteze diferite

Problema 23

De ce este greu să se fiarbă un ou „tare" pe vîrful unui munte? Este oare la fel de greu de a pregăti acolo și jumări de ouă? Explicați.

Răspuns

Oul „tare" este încălzit de apa care fierbe mult sub 100°C la altitudine mare. La această temperatură, puține molecule din ou au suficientă energie pentru a produce ciocniri eficiente. Fierberea oului necesită un timp îndelungat. Procedeul de preparare a jumărilor nu este tot atît de împiedicat. Tigaia poate fi ușor încălzită cam la aceeași temperatură ca și la nivelul mării. Orice urmă de apă prezentă în mod natural se evaporă rapid, iar jumările se pregătesc ușor.

Problema 24

În reacția

$$CO + NO_2 \longrightarrow CO_2 + NO$$

Se știe că energia de activare pentru reacția de la stînga la dreapta este $E_a = 32$ kcal/mol.

(a) Calculați ΔH al reacției, folosind valorile din Tabelul 11-2, p. 212.

(b) Din E_a și ΔH, calculați pe E_i, energia de activare pentru reacția inversă.

(c) Reprezentați diagrama energiei potențiale pentru acest sistem, marcînd pe E_a, E_i și ΔH.

Răspuns

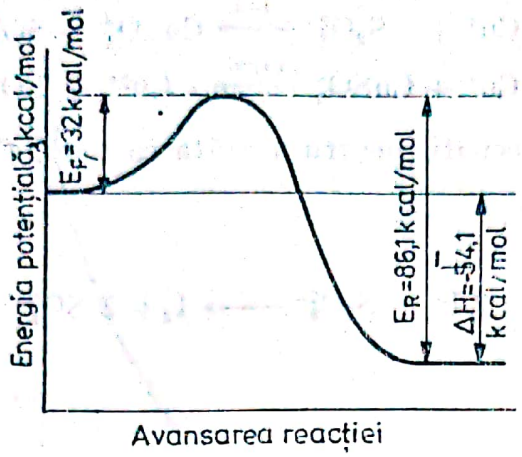
(a) $C + O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad \Delta H = -94{,}0$ kcal

$CO \longrightarrow C + 1/2\ O_2 \qquad \Delta H = 26{,}4$ kcal

Scanned with OKEN Scanner

$$NO_2 \longrightarrow 1/2\ N_2 + O_2 \qquad \Delta H = -8{,}1 \text{ kcal}$$
$$1/2\ N_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow NO \qquad \Delta H = 21{,}6 \text{ kcal}$$
$$CO + NO_2 \longrightarrow NO + CO_2 \qquad \Delta H = -54{,}1 \text{ kcal}$$

(b) $E_i = \Delta H + E_d = 54{,}1 + 32 = 86{,}1$ kcal



Problema 25

Explicați de ce un catalizator mărește în aceeași măsură atît viteza reacției directe, cît și a reacției inverse.

Răspuns

Un catalizator produce un nou mecanism de reacție, cu un nou nivel al energiei potențiale a complexului activat. Diferența între vechiul și noul nivel se scade atît din E_i, cît și din E_d.

Răspunsul elevului se va opri probabil aici. Totuși, un elev poate întreba de ce o anumită modificare a lui E_i și E_d va avea același efect, deși E_i nu este egal cu E_d. Răspunsul poate veni din ecuația lui Arrhenius în următorul mod:

Reacția directă	Reacția inversă
$k_1 = Ae^{-E_d/RT}$	$k_2 = Be^{-E_i/RT}$

Modificarea produsă de un catalizator reduce energia de activare cu X kcal/mol.

$k_1' = Ae^{-(E_d - X)/RT}$ $\qquad$ $k_2' = Be^{-(E_i - X)/RT}$

care se poate scrie

$k_1' = Ae^{-E_d/RT}e^{X/RT} = k_1e^{X/RT}$ $\qquad$ $k_2' = Be^{-E_i/RT}e^{X/RT} = k_2e^{X/RT}$

Fiecare nouă viteză este egală cu viteza inițială înmulțită cu același factor $e^{X/RT}$.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 26

Reacția $S_2O_8^{2-}$ cu I^- este catalizată de ioni Cu^{2+}. S-a propus un mecanism care implică următoarele etape:

$$2\,Cu^{2+} + 2\,I^- \xrightarrow{\text{rapid}} 2\,Cu^+ + I_2$$

$$Cu^+ + S_2O_8^{2-} \xrightarrow{\text{lent}} CuSO_4^+ + SO_4^{2-}$$

$$Cu^+ + CuSO_4^+ \xrightarrow{\text{rapid}} 2\,Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

Însumați aceste ecuații pentru a arăta că ionul Cu^{2+} nu este consumat în reacția globală.

Răspuns

$$2\,I^- + S_2O_8^{2-} \longrightarrow I_2 + 2\,SO_4^{2-}$$

Problema 27

Explicați de ce există pericolul de explozie cînd se formează o cantitate mare de material combustibil uscat, pulverizat.

Răspuns

Mărirea extraordinară a suprafeței oferă mult mai multe posibilități de ciocnire între particulele de material combustibil și oxigenul din aer. Viteza de reacție crește cu numărul de ciocniri. Acesta este un tip de efect de concentrație.

Problema 28

În cazul reacției marmurei, $CaCO_3(s)$, cu un acid

$$CaCO_3(s) + 2\,H^+ \longrightarrow Ca^{2+} + CO_2(g) + H_2O$$

comparați viteza de reacție cînd $CaCO_3(s)$ se află sub formă de bucăți mari de marmură sau sub formă de pulbere fină.

Răspuns

Aria superficială mare a pulberei de marmură oferă mult mai multe centre de reacție la ciocnirea ionilor H^+ cu $CaCO_3(s)$, determinînd o reacție mai rapidă.

Problema 29

^{226}Ra este un izotop radioactiv al radiului cu un timp de înjumătățire de aproximativ 1 600 ani. Dacă așteptați 1 600 ani, jumătate din radiul inițial a suferit dezintegrarea radioactivă. Dacă mai așteptați alți 1600 ani va rămîne doar un sfert din radiul inițial (o jumătate dintr-o jumătate).

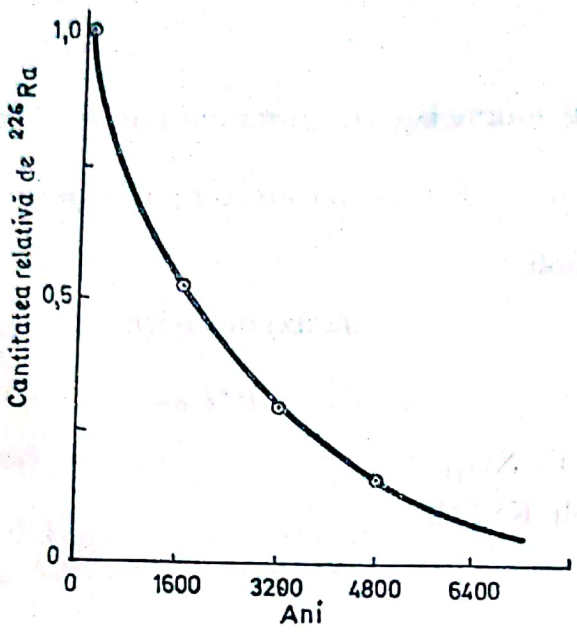
Scanned with OKEN Scanner

(a) Construiți un grafic al variației cantității de ^{226}Ra în funcție de timp. Începeți cu 1,0 g de ^{226}Ra și arătați cantitatea rămasă după 1 600, 3 200, 4 800 și 6 400 ani.

(b) Folosiți graficul pentru a evalua cît ^{226}Ra rămîne după un an, după zece ani și după 2 400 ani.

Răspuns

(a)



(b) Atît 1 an, cît și 10 ani, reprezintă atît de puțin în comparație cu 1600 ani, încît valorile corespunzătoare nu se pot citi pe grafic. Cantitățile rămase vor fi aproximativ 1599/1600 și 1590/1600 din cantitatea inițială. După 2400 ani va rămîne aproximativ 0,35 din cantitatea inițială.

Problema 30

Un gram de ^{226}Ra emite $3{,}7 \times 10^{10}$ particule α pe secundă. Reacția nucleară se poate scrie:

$$^{226}_{88}Ra \longrightarrow {}^{222}_{86}Ra + {}^{4}_{2}He$$

Calculați o valoare aproximativă a numărului lui Avogadro. (În 1600 ani dispar 0,5 g de ^{226}Ra. Comparați numărul de moli de ^{226}Ra cu numărul total de particule alfa emise în 1600 ani).

Răspuns

Descompunerea fiecărui nucleu de ^{226}Ra produce o particulă α.

$$\left(\frac{0{,}5\text{ g } ^{226}Ra}{226\text{ g/mol}}\right)(N) = \left(\frac{3{,}7 \times 10^{10}\text{ particule}}{\text{s}}\right)\left(365\,\frac{\text{zile}}{\text{an}}\right)\left(86\,400\,\frac{\text{s}}{\text{zi}}\right) \times$$

$$\times\ (1600\text{ ani})$$

Scanned with OKEN Scanner

$$N = 3{,}7 \times 10^{10} \times 3{,}65 \times 10^{2} \times 8{,}64 \times 10^{5} \times 1{,}6 \times 10^{4} \times \frac{226}{0{,}5} =$$

$$= 8{,}4 \times 10^{23} \text{ particule/mol}$$

Aceasta a fost una din primele metode de calcul al numărului lui Avogadro. Vezi p. 54.

Răspunsuri

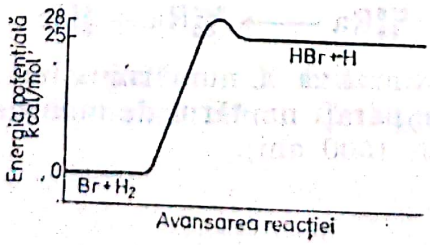
31. 0,2 moli, 200 milimoli.
32. 2 *M*.
33. 1 *M*.
34. 0,75 *M*, 6 moli.
35. 0,100 moli.
36. 0,5 *M*.
37. 0,08 *M*.
38. 0,0008 moli $Fe(NO_3)_3$.
39. 0,000010 moli KSCN.
40. 0,0010 *M*.

ÎNTREBĂRI PROPUSE PENTRU TEST

Următoarele întrebări sînt propuse pentru o probă de control la care se permite folosirea Manualului. Ele sînt mai multe decît este necesar și de aceea trebuie efectuată o selecție.

Figura de mai jos ilustrează o diagramă de energie potențială pentru reacția reprezentată prin ecuația:

$$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$$



1. Care este căldura de reacție, ΔH, în kcal/mol HBr, a reacției

$$Br + H_2 \longrightarrow HBr + H?$$

Răspuns: $\Delta H = 25$ kcal/mol.

2. Care este energia de activare, E_a, a reacției $Br + H_2 \longrightarrow HBr + H$?

Răspuns: $E_a = 28$ kcal/mol.

3. Care este energia de activare, E_a, a reacției $H + HBr \longrightarrow H_2 + Br$?

Răspuns: $E_a = 3$ kcal/mol.

4. Care ar fi efectul asupra formei curbei reprezentînd mersul reacției dacă se adaugă un catalizator?

Răspuns

Maximul curbei va fi mai micșorat, apropiindu-se de nivelul 25 kcal/mol.

5. Care parte a curbei reprezintă complexul activat?

Răspuns

Vîrful de energie potențială maximă.

6. Reacția $Br + H_2 \longrightarrow HBr + H$ este endotermă sau exotermă?

Răspuns: Endotermă.

7. Cum poate fi influențată viteza unei reacții chimice de o creștere a temperaturii? Explicați pe baza energiei cinetice moleculare.

Răspuns

Viteza va crește. O creștere mică a temperaturii mărește foarte mult numărul de molecule care posedă mai multă energie cinetică decît energia limită minimă.

8. Să considerăm o flacără produsă prin arderea oxigenului gazos și a butanului, C_4H_{10}, formînd dioxid de carbon și apă. Dacă butanul se consumă cu o viteză de 2,24 l/min (măsurați în condiții normale), care este viteza de producere a dioxidului de carbon în moli/min?

Răspuns

2,24 litri/minut = 0,1 moli/minut

$$C_4H_{10} + 6\tfrac{1}{2}\ O_2 \rightleftharpoons 4\ CO_2 + 5\ H_2O + \text{căldură}$$

La fiecare mol de C_4H_{10} consumat se formează patru moli de CO_2. Viteza de producere a CO_2 va fi de 0,4 moli/min. Aceasta presupune o condiție de stare staționară.

Pentru întrebările 9 și 10 se dau următoarele reacții, care au loc la temperatura camerei.

$$Ag^+(aq) + I^-(aq) \rightleftharpoons AgI(s) \qquad (1)$$

$$C_{25}H_{52}(s) + 38\ O_2(g) \longrightarrow 25\ CO_2(g) + 26\ H_2O(l) \qquad (2)$$

$$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad (3)$$

Scanned with OKEN Scanner

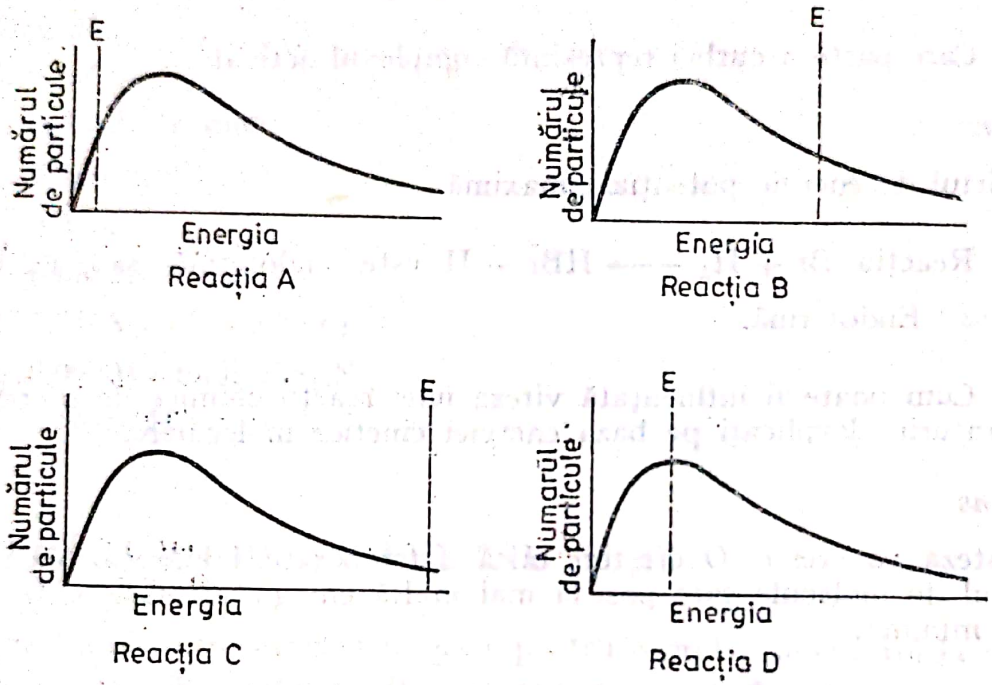
9. Care dintre reacții poate decurge foarte lent la temperatura camerei?

Răspuns: (2) și (3).

10. Care dintre reacții poate fi foarte rapidă la temperatura camerei?

Răspuns: (1)

Considerați următoarele curbe identice de distribuție a energiei cinetice, pentru patru reacții diferite, toate având loc la o aceeași temperatură. Doar energia limită (E) este diferită.



11. Care este reacția cea mai rapidă și care este reacția cea mai lentă?

Răspuns

Cea mai rapidă: reacția A.

Cea mai lentă: reacția C.

12. Dacă la un sistem care reacționează se adaugă un catalizator, ce efect ar putea avea acesta asupra curbei de distribuție a energiei cinetice și asupra energiei limită a reacției?

Răspuns

Adăugarea de catalizator la un sistem care reacționează nu modifică distribuția energiei cinetice, dar micșorează condiția de energie limită, astfel că mai multe ciocniri moleculare vor fi eficiente pentru producerea reacțiilor.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 13

ECHILIBRUL ÎN REACȚIILE CHIMICE

SCOP ȘI METODICĂ

În ceea ce privește reacțiile chimice, interesul chimiștilor este captat de două întrebări fundamentale: Cît de repede se desfășoară reacția? În ce măsură o reacție se produce într-o anumită direcție? În Capitolul 12 am discutat viteza reacțiilor chimice. În acest capitol principalul interes îl reprezintă gradul de desfășurare a unei reacții date.

Trebuie insistat asupra caracterului dinamic al echilibrului chimic și asupra raporturilor sale cu vitezele reacțiilor inverse. Principiul lui Le Chatelier este esențial ca metodă de prezicere a efectului diverselor modificări asupra echilibrului sistemului.

Așadar, o dată în plus, aveți ocazia excelentă de a introduce elevul întrnul din domeniile limită ale chimiei. Care sînt factorii care determină echilibrul? De ce o reacție favorizează formarea produșilor de reacție, iar o altă reacție similară conduce la formarea reactanților? Ultimul paragraf al acestui capitol propune un sistem model pentru o reacție chimică în care se arată că reacțiile vor tinde să se desfășoare în sensul formării de compuși moleculari mai stabili, adică acei compuși cu energii mai scăzute. Se pot da multe exemple pentru a arăta că această regulă nu este întotdeauna respectată și că, deci, trebuie să existe un alt factor care determină sau stabilește starea de echilibru. Aceasta se poate descrie calitativ ca dezordinea produsă de temperatură.

REZUMAT

Aspecte calitative

Echilibrul este descris prin menținerea constantă a proprietăților într-un sistem închis (13-1).

Se scoate în evidență natura dinamică a echilibrului chimic. În reacțiile chimice la echilibru, procesele microscopice continuă să se producă, dar într-o formă echilibrată și care, per ansamblu, nu duc la modificări (13-2).

Modificarea stării de echilibru

Starea de echilibru, adică concentrațiile relative de reactanți și produși de reacție, nu este diferențiată de ecuația echilibrată. Această informație trebuie obținută din alte date experimentale (13-3).

Scanned with OKEN Scanner

Condițiile de echilibru ale unui sistem chimic dat pot fi modificate prin schimbări de temperatură, presiune sau concentrație, dar nu prin catalizatori (13-4—13-6).

Principiul lui Le Chatelier (13-7) ajută la prezicerea modificărilor condițiilor de echilibru.

Aplicații ale echilibrului

Procedeul Haber reprezintă un exemplu al unei reacții de echilibru la care principiul lui Le Chatelier ajută la alegerea condițiilor (13-8).

Un alt exemplu este producerea diamantelor din grafit (13-9).

Aspecte cantitative ale echilibrului

Constanta de echilibru dedusă din date experimentale (13-10, 13-11) corelează concentrațiile speciilor care reacționează din sistemul în echilibru.

Calcule bazate pe starea de echilibru

Produsul de solubilitate, K_s, este un caz particular al constantei de echilibru (13-12). Se discută utilizarea sa pentru calcularea solubilității (13-13) și a posibilității de precipitare (13-14).

Se prezintă o scurtă descriere a doi factori care determină starea de echilibru: energia minimă și dezordinea maximă (13-15).

Capitolul se încheie cu o recapitulare (13-16).

NOȚIUNI NOI

1. Principiul lui Le Chatelier.
2. Legea echilibrului chimic — exprimarea constantei de echilibru.
3. Factorii care determină condițiile de echilibru.
4. Echilibrul unei reacții chimice ca echilibrare dinamică a transformărilor microscopice.
5. Produsul de solubilitate, K_s.

PROGRAM ȘI MATERIALE AJUTĂTOARE

Timp sugerat — 12 zile

Paragraful din text	Tema și alte lucrări	Exerciții	Probleme		
			Ușoare	Medii	Grele
13-1 13-2	Aspectele calitative ale echilibrului Recunoașterea echilibrului Natura dinamică a echilibrului Demonstrația 29. Echilibrul chimic Demonstrația 30. Grosime și culoare Exp. 29. Echilibrul chimic		1, 2 3—5	6	

Scanned with OKEN Scanner

Paragraful din text	Tema și alte lucrări	Exerciții	Probleme		
			Ușoare	Medii	Grele
	Modificarea stării de echilibru				
13-3	Efectul modificărilor de concentrație	1			7
13-4	Efectul modificărilor de temperatură	2			8
13-5	Efectul modificărilor de presiune	3	9	10, 12	11
13-6	Efectul catalizatorului asupra echilibrului		13	14, 15	
	Principiul lui Le Chatelier				
13-7	Aplicații ale principiilor de echilibru				
	Exp. 30. Principiul lui Le Chatelier				
13-8	Sinteza amoniacului				
13-9	Producerea diamantelor				
	Aspecte cantitative ale echilibrului				
13-10	Constanta de echilibru		17	18, 20	16, 19, 21
13-11	Legea echilibrului chimic	4		23	22
	Calcule bazate pe starea de echilibru				
13-12	Produsul de solubilitate	5—7		24	25, 26
13-13	Solubilitatea AgCl în apă	8		27	28
13-14	Se va forma oare un precipitat?	9		29, 30	31, 32
13-15	Factorii care determină echilibrul		35	33, 36	34
	Demonstrația 31. Reacție endotermă spontană				
13-16	Recapitulare				

TRATARE

ASPECTE CALITATIVE ALE ECHILIBRULUI

Introducere

Noțiunea de echilibru chimic se introduce, făcîndu-se referiri la discuția din Capitolul 12 privitor la viteza de reacție dintre H_2 și I_2 și la viteza de descompunere a HI. Cînd aceste viteze sînt egale sistemul atinge proprietăți constante și *poate părea* că reacția se oprește.

Echilibrul chimic este caracterizat prin lipsa de modificări a proceselor macroscopice rezultînd din egalarea proceselor inverse care continuă totuși la nivel molecular.

13—1. Recunoașterea echilibrului

Un început excelent se face folosind solubilitatea I_2 în alcool-apă, ca principalul exemplu chimic.

Scanned with OKEN Scanner

Mai trebuie menționate aici alte două probleme de factură pedagogică. În primul rînd atunci cînd descrieți atingerea echilibrului și ajungeți la punctul în care „nu sînt modificări vizibile ale proceselor" insistați asupra faptului că aceasta înseamnă că *nu există modificări observabile*. Se va evita astfel confuzia privind semantica folosită prin care se afirmă că nu există modificări, deși reacțiile continuă să se desfășoare în ambele sensuri. Puteți lămuri mai bine acest lucru făcînd diferențierea între *faptele experimentale* (lipsa de modificări observabile) și *interpretarea* lor (reacțiile trebuie să continue). Nu avem o dovadă experimentală directă pentru a doua afirmație, deoarece orice experiență menită să detecteze modificări va da rezultate doar într-un sistem care nu a atins echilibrul! Noi credem că reacțiile continuă la echilibru (deși nu se observă acest lucru), deoarece această presupunere este concordantă cu mai multe serii de date, cu modificările produse ale valorii lui K și cu ceea ce știm din teoria cinetică. A doua problemă este legată de faptul că în exemplele din Manual am vorbit doar despre un număr mic de proprietăți ale fiecărui sistem — culoarea sistemului NO_2—N_2O_4 gazos, culoarea soluției de I_2 sau culoarea și presiunea bromului gazos. La echilibru, însă, *toate proprietățile devin constante*.

Un exemplu este furnizat de măsurările de radioactivitate. Cristalele și soluțiile de I_2 se află la echilibru (după cum arată culoarea) cînd se adaugă iod radioactiv. Este clar că în acest moment s-a distrus echilibrul. I_2 radioactiv nu este distribuit în proporțiile sale de echilibru. „Urmărim" apoi această modificare a distribuției cu ajutorul contorului Geiger. Totuși, aici *observăm modificarea unui sistem care nu este încă la echilibru*. Din această comportare de neechilibru tragem concluzii logice despre echilibrul de solubilitate a iodului obișnuit (neradioactiv).

Ca un al doilea exemplu să considerăm cazul deseori menționat (și demonstrat) al unui cristal introdus într-o soluție saturată din același material, la temperatură controlată. Cristalul își va schimba forma, mai ales dacă are muchii rupte. Singurul motiv pentru care are loc modificarea formei este faptul că *nu* există echilibru. Cristalele mici se dizolvă și cristalele mari cresc *deoarece cristalele mici se dizolvă mai rapid*. Același lucru se aplică și la fețele sparte ale cristalului; ele se dizolvă mai rapid decît fețele perfecte. La echilibru *nu se produc modificări vizibile*.

3 —2. Natura dinamică a echilibrului

Demonstrația NO_2—N_2O_4 este folosită ca un mijloc de a ilustra natura dinamică a proceselor de echilibru. Această experiență vă permite să demonstrați (cu ajutorul schimbărilor ușor observabile de culoare) faptul că în reacțiile chimice, echilibrul implică procese microscopice continue, dar într-o măsură egală care nu duce la nici un fel de modificări macroscopice ulterioare. În Manual se face o descriere clară a noțiunii, dar experiența vizuală o face viabilă.

Ajutați-l pe elev să-și dea seama că ecuația reacției chimice nu dă nici o indicație despre concentrațiile reale ale produșilor de reacție și ale reactanților, la echilibru. Acestea trebuie determinate experimental. „Starea de echilibru" a unui anumit sistem este descrisă de concentrațiile relative ale produșilor de reacție și ale reactanților prezenți la echilibru.

Scanned with OKEN Scanner

Lămuriți această problemă importantă despre starea de echilibru prin reacția cunoscută

$$H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + 1/2\ O_2(g)$$

Atîta timp cît nu căpătăm informații suplimentare, nu avem nici o idee cît de completă este descompunerea apei la echilibru. Tot ceea ce știm este că pentru fiecare mol de apă care se descompune vom obține 1 mol de hidrogen și 1/2 mol de oxigen.

Urmează acum un exemplu care nu este dat în Manual. S-a determinat că într-un vas închis, la 2273 K și o presiune totală egală cu o atmosferă, la echilibru s-a disociat 0,6% din apă. Dacă pornim de la un mol de apă, 0,6% = = 0,6 × 1/100 = 0,006 moli apă care se vor descompune. Vor rămîne 1 — 0,006 = 0,994 moli apă nedescompusă. Se vor forma 0,006 moli H_2 și 0,003 moli oxigen. Putem rezuma:

	$H_2O(g) \rightleftharpoons$	$H_2(g) + 1/2$	$O_2(g)$
Moli inițiali	1	0	0
Moli la echilibru	0,994	0,006	0,003

Cu alte cuvinte, dacă ne referim la apă, nu s-a descompus prea multă cînd s-a atins starea de echilibru la 2273 K.

Ce se întîmplă acum dacă ajungem la starea de echilibru plecînd de la hidrogen și oxigen? Să pornim de la 1 mol de hidrogen și 1/2 moli de oxigen și să lăsăm reacția să atingă echilibrul la 2273 K și o presiune totală egală cu o atmosferă. La echilibru vom găsi 0,994 moli de apă, 0,006 moli de H_2 și 0,003 moli de O_2. Aceste date se pot rezuma astfel:

	$H_2(g) + 1/2$	$O_2(g) \rightleftharpoons$	$H_2O(g)$
Moli inițiali	1	0,5	0
Moli la echilibru	0,006	0,003	0,994

Dacă plecăm de la hidrogen și oxigen, echilibrul se atinge după ce majoritatea hidrogenului și a oxigenului s-au unit pentru a forma apa. În plus, ceea ce este foarte important, presiunile parțiale la echilibru sînt aceleași cu cele observate plecînd de la H_2O pură. Presiunile la echilibru sînt stabilite de temperatură, compoziție și presiunea totală; ele nu depind de direcția din care se atinge echilibrul. Ecuația echilibrată nu arată concentrațiile (sau presiunile parțiale) la echilibru. Atingerea aceleiași „stări de echilibru" din toate direcțiile este un test experimental important în realizarea echilibrului.

Observați că în figurile 13-8 și 13-9 se menține același număr de unități NO_2 pe măsură ce se schimbă stările de echilibru. Sînt indicate și proporțiile relative de NO_2 și N_2O_4. Totuși, figurile nu arată valoarea corespunzătoare a constantei de echilibru. Neconcordanța rezultă din faptul că valoarea corectă impune prea multe cifre de același fel, încît reprezentarea și-ar pierde eficiența. Mai jos se compară valorile reale ale lui K cu valorile calculate din figură și notate „K".

Temperatura, °C	K real	„K" din figură	„K"/100
0	0,012	0,8	0,008
25	0,1	9	0,09
100	14	800	8

Valorile „K" sînt aproximativ de 100 ori mai mari decît ar trebui să fie. Același tip de scară se folosește și în figura 13-10. În experiența 29 elevul îl determină pe K de aproximativ 300. Figurile arată 2,5 și 2,75. Cele două valori sînt de fapt egale și aproape 1/100 din valoarea reală.

Scanned with OKEN Scanner

Modificările de temperatură, concentrație și presiune influențează condițiile de echilibru. Orice lucru care influențează viteza uneia din reacțiile implicate într-un echilibru poate influența condițiile care sînt preponderente la echilibru.

Catalizatorii influențează în același mod vitezele atît ale reacției directe, cît și ale reacției inverse și prin urmare nu alterează starea de echilibru. Într-un paragraf din *Discutarea principiilor de bază* se explică de ce se întîmplă acest lucru (p. 376).

Puteți începe o discuție asupra consecințelor diverselor „perturbări" ale sistemului. Descrieți-le în sensul *creșterii* factorilor. Argumente similare (dar inverse) sînt valabile și pentru reducerea factorilor.

Urmează
Demonstrația 29. ECHILIBRUL CHIMIC

Urmează
Demonstrația 30. GROSIMEA ȘI CULOAREA

Urmează
Experiența 29. ECHILIBRUL CHIMIC

13–3. Efectul variațiilor de concentrație

O creștere a concentrației mărește la început numărul dintr-un anumit tip de molecule prezente într-un ml. Deoarece această moleculă ia parte la mai multe ciocniri, reacția care o consumă devine mai rapidă. Aceasta duce la o creștere a concentrației de reactanți disponibili pentru reacția inversă și așa mai departe. Ca rezultat al acestei creșteri, sînt modificate concentrațiile tuturor speciilor. Același efect este realizat și prin creșterea presiunii parțiale a unei specii gazoase.

În Experiența 29 se poate folosi reacția

$$Fe^{3+}(aq) + SCN^{-}(aq) \rightleftharpoons FeSCN^{2+}(aq)$$

pentru determinarea unei constante de echilibru. Discutați despre această constantă doar cît să demonstrați efectul concentrației. Arătați că adăugarea de mai mult Fe^{3+} sau SCN^{-} înnegrește soluția, ceea ce indică o cantitate mai mare de $FeSCN^{2+}$.

13–4. Efectul variațiilor de temperatură

O creștere a temperaturii va mări energia cinetică medie a tuturor moleculelor. Însă moleculele de reactant din reacția care absoarbe energie vor începe să reacționeze ceva mai repede. Aceasta va mări concentrația de

Scanned with OKEN Scanner

reactanți pentru reacția inversă și o va accelera. Se va atinge o nouă stare de echilibru în care va fi mărită concentrația produșilor reacției absorbantă de energie.

13–5. Efectul variațiilor de presiune

Din punct de vedere practic, această discuție se aplică doar la gaze. Efectul presiunii este foarte asemănător cu acela al variațiilor de concentrație. Presiuni mai ridicate duc la mai multe molecule pe centimetru cub. Reacția care va implica mai multe specii gazoase va fi mai mult influențată decât este mai dependentă de concentrație — vor fi mai mulți termeni de concentrație în ecuația de viteză. În reacție se va forma un număr mai mare din tipul de molecule care acționează în sens invers. Aceasta duce la o schimbare a vitezei reacției inverse și se atinge o nouă stare de echilibru în care sînt favorizate moleculele avînd mai mulți atomi per moleculă. Dacă nu are loc o reacție din care să rezulte în total un număr mai mic de molecule, atunci echilibrul nu se va modifica. Toate aceste efecte sînt însumate prin următorul enunț: o modificare aplicată unui sistem la echilibru provoacă producerea acelor reacții care să contrabalanseze modificarea.

Se pot face acum din nou referiri la experiența cu tubul de NO_2 — N_2O_4 pentru a demonstra efectul temperaturii. Se poate ușor arăta că temperaturi diferite dau stări diferite de echilibru (modificări de culoare).

13–6. Efectul unui catalizator asupra echilibrului

Catalizatorii nu au nici un efect asupra concentrațiilor relative la echilibru. Ei favorizează atingerea mai rapidă a echilibrului. Vezi discuția mai detaliată de la p. 376.

13–7. Principiul lui Le Chatelier: o regularitate

Înainte de a începe să explicați principiul lui Le Chatelier, reamintiți elevilor modelul echilibrului dinamic. Insistați că din cauza diferențelor dintre energiile de activare ale celor două reacții care sînt în echilibru, numărul de molecule de reactanți și de produși de reacție va fi diferit.

Folosiți Tabelul 13-1 (Manual, p. 251) pentru a dezvolta regularitatea. Dacă starea de echilibru se modifică aceasta se face în sensul prevăzut din termenii de căldură și de concentrație, dar modificarea nu va fi atît de mare cît ne așteptăm. Principiul lui Le Chatelier „invers" este rareori enunțat. Nu se poate schimba starea de echilibru decît dacă se aplică o anumită constrîngere.

Urmează
Experiența 30. APLICAREA PRINCIPIULUI LUI LE CHATELIER

Scanned with OKEN Scanner

APLICAȚII ALE PRINCIPIILOR DE ECHILIBRU

13–8. Sinteza amoniacului prin procedeul Haber

Acest exemplu dă posibilitatea de a prezice efectul diverselor variații asupra condițiilor de echilibru ale unui procedeu industrial bine cunoscut. Aceasta servește ca un excelent exemplu al importanței vitezei de reacție. O mărire a temperaturii duce la formarea unei cantități mai mici de produs de reacție, dar dacă nu se mărește temperatura, reacția nu are loc într-o măsură apreciabilă. La temperatura camerei viteza este prea lentă pentru ca reacția să fie utilă economic. O creștere a presiunii favorizează creșterea randamentului de produs de reacție. În acest caz, prețul instalațiilor de presiune înaltă duce la un compromis. Îndepărtînd produsul de reacție (NH_3) și recirculînd N_2 și H_2 nereacționați, se realizează o economie suplimentară.

13–9. Producerea de diamante din grafit

Acest al doilea exemplu prezintă un interes deosebit. De asemenea procesul este mai modern decît exemplul amoniacului, deși mai puțin important. Pînă acum nu a căpătat o importanță atît de mare ca reacția de transformare a azotului.

ASPECTE CANTITATIVE ALE ECHILIBRULUI

13–10. Constanta de echilibru

Experiența 29 și datele pentru echilibrul $2\ HI(g) \rightleftharpoons I_2(g) + H_2(g)$, prezentate în acest paragraf, pot fi folosite de elev pentru a găsi relația dintre concentrațiile reactanților și ale produșilor de reacție la echilibru. Avantajul acestui mod de tratare constă în posibilitatea pe care o au elevii mai buni de a descoperi această relație și nu de a le fi impusă.

13–11. Legea echilibrului chimic

Folosiți relația descoperită în Experiența 29 și în paragraful 13-10 pentru a dezvolta legea echilibrului chimic. Dîndu-se reacția

$$aA + bB \rightleftharpoons eE + fF$$

la echilibru rezultă

$$\frac{[E]^e\,[F]^f}{[A]^a\,[B]^b} = K = \text{constant}$$

În această expresie se folosesc parantezele drepte pentru a nota concentrația de substanță, exprimată de obicei în moli/litru.

La determinarea valorii lui K pentru o reacție dată, omiteți concentrațiile oricăror materiale solide care apar în reacție, deoarece concentrația lor este stabilită prin densitatea lor și structura cristalului și este constantă

Scanned with OKEN Scanner

pentru reacția respectivă. În reacțiile folosind apa drept unul din reactanți sau produși de reacție (și efectuate într-un mediu apos), concentrația de apă poate fi omisă în expresia echilibrului, deoarece, de obicei, reacționează doar o fracțiune infimă de apă. Concentrația apei nu se schimbă deloc. Ea poate fi considerată constantă în expresia constantei de echilibru. Această aproximație este mai corectă la soluții diluate. Bineînțeles, că aceste „omisiuni" sînt convenționale și înseamnă că termenul invariant este de fapt prezent, dar făcînd parte din constantă.

Rețineți că elevul calculează acest efect în Exercițiul 13-4. Efectul poate fi mai mare decît sugerează exercițiul. De exemplu, într-o soluție 1*M* de H_2SO_4, apa este prezentă într-o concentrație de 53,6 moli/litru. Soluțiile mai concentrate dau diferențe mai mari față de valoarea 55,5 *M* a apei pure.

Elevul va trebui să ajungă la convingerea fermă că o valoare mare a lui *K* înseamnă că sînt favorizați produșii de reacție — adică amestecul de echilibru este constituit în mare măsură din produșii de reacție. Și bineînțeles că și inversul este adevărat — o valoare mică a lui *K* înseamnă că sînt favorizați reactanții.

Prezentați și explicați cîteva exemple simple din care să reiasă că valoarea lui *K* este mult mai mare ca unu cînd produșii de reacție sînt în exces și vice versa. Mai întîi, alegeți exemple în care ecuația echivalată să aibă doar coeficienți egali cu unu. Treptat folosiți apoi și alți coeficienți. Alegeți astfel concentrațiile încît *K* să nu fie aproape unu ci, dimpotrivă, în afara intervalului 0,01—100. La reacțiile mai complicate nu se vede ușor, pe baza concentrațiilor produșilor de reacție raportate la concentrațiile reactanților, ce înseamnă o valoare a lui *K* în acest interval; ea depinde de reacția respectivă.

Elevii vor începe să efectueze calcule legate de constantele de echilibru, notînd cu grijă ce informații sînt necesare și ce indicații sînt date. În majoritatea calculelor, primul pas implică stabilirea expresiei constantei de echilibru pentru reacția considerată. Aici, elevul va trebui să tabeleze datele experimentale cunoscute legate de reacție și, anume, concentrațiile inițiale și finale ale reactanților și ale produșilor de reacție.

Aproape de sfîrșitul acestui paragraf i se amintește elevului că apa disociază în ioni. Se introduce *K* pentru această reacție. Produsul ionic al apei la echilibru, K_w, este foarte important, în primul rînd pentru ideea de echilibru pe care o exprimă. Concentrațiile ionilor de hidrogen și hidroxil sînt dependente unele de altele. O analogie simplă care ar putea fi de folos este reprezentată printr-o afirmație, de genul „Tăiați o bucată dreptunghiulară de hîrtie avînd 120 cm^2". Vor rezulta multe forme diferite datorită diferitelor combinații de lungime și lățime care satisfac condiția pusă. Observați că formula este asemănătoare cu produsul ionic al apei

$$\text{suprafața} = (\text{lungime})(\text{lățime})$$

și că doar una din părți poate fi aleasă. Cealaltă este stabilită de necesitatea de a realiza aria constantă. S-a găsit experimental că produsul ionic, K_w, este o constantă. Această constantă este dată de multe combinații de valori ale concentrației. Cînd se alege molaritatea unui ion, $[H^+]$, cealaltă valoare este automat determinată. Ea va avea valoarea $K_w/[H^+]$. O înțelegere clară a acestei interdependențe va fi foarte utilă pentru paragrafele ulterioare din Manual. Analogia nu este limitată numai la K_w. Ea este valabilă pentru toate echilibrele.

Scanned with OKEN Scanner

13—12. Produsul de solubilitate, K_s

13—13. Calculul solubilității clorurii de argint în apă

Prezentați constanta produsului de solubilitate pur și simplu ca o denumire specială a constantei de echilibru a unui tip de reacție — un material puțin solubil care se dizolvă într-un solvent ionizant. Cei mai mulți elevi se încurcă la etapa următoare — găsirea concentrației ionilor pentru a substitui în expresia lui K_s. Scoateți așadar în evidență că orice problemă, pentru a fi rezolvată, trebuie să conțină suficiente informații care să permită calculul de moli/litru pentru fiecare ion. Bineînțeles că în unele probleme („Care este solubilitatea AgCl în cazul în care $K_s = 1{,}7 \times 10^{-10}$?") totul se rezumă la a calcula valoarea concentrației în moli/litru din constanta produsului de solubilitate. Pentru a deprinde elevii cu asemenea calcule dați mai multe probleme și rezolvați exemple în clasă.

Deși lucrul este de mică importanță, propunem să evitați utilizarea literei x ca simbol. Poate fi confundată cu semnul înmulțire, mai ales în problemele de echilibru unde se folosește frecvent notația exponențială, cum ar fi 1×10^{-3}. Folosiți y, s sau simbolul pentru concentrația ionilor, de exemplu $[Cl^-]$.

S-au omis unitățile din valorile lui K_s. Aceasta se face în mod obișnuit și nu va produce confuzii. Ele sînt întotdeauna deduse din concentrațiile ionilor în moli/1.

Deseori elevii găsesc că este greu să-și dezvolte aprecierile corespunzătoare privind echilibrele de solubilitate. Puteți folosi procedeul experimental pentru a nu-i face să considere problemele din acest capitol ca fiind mai mult exerciții de aritmetică. Va fi suficientă o serie de experiențe efectuate în eprubetă. Demonstrația care urmează este un asemenea exemplu.

Adăugați două volume de $AgNO_3$ 1 *M* la un volum de K_2CrO_4 1 *M*, agitați și lăsați să se depună. Decantați o mică porțiune din lichidul supernatant și adăugați peste el cîteva picături de KCl 1 *M*. Precipitatul alb demonstrează că ionii de cromat nu precipită complet ionii de argint din soluție. Mai rezultă, de asemenea, că este suficientă o concentrație mai mică de Ag^+ pentru a precipita AgCl, decît cea necesară pentru a precipita Ag_2CrO_4. Ideea poate fi întărită adăugînd cîteva picături de $AgNO_3$ 1 *M* la o soluție 1 *M* de KCl și K_2CrO_4; mai întîi va precipita AgCl. O altă variantă a experienței este de a precipita Ag_2CrO_4 și apoi de a adăuga KCl la amestecul rezultat. Adăugarea în continuare de KCl va face ca Ag_2CrO_4 roșu să se dizolve și să precipite AgCl, albă. Experiențe de acest tip îl vor convinge pe elev că există un echilibru între un precipitat și ionii săi dizolvați. Vezi un alt exemplu în paragraful *Material suplimentar* din Capitolul 6 (p. 161).

După ce ați stabilit că există un echilibru între un precipitat și ionii săi dizolvați, veți demonstra relația inversă, dintre concentrațiile ionilor în soluție. Scopul urmărit este de a fi siguri că elevii înțeleg modul în care modificarea concentrației unui ion va influența concentrația unui alt ion. Pentru a ilustra această relație, preparați o soluție saturată de AgCl. Decantați două porțiuni din lichidul limpede. Adăugați într-una din porțiuni cîteva picături de HCl 1 *M* și în cealaltă cîteva picături de $AgNO_3$ 1 *M*. Turbureala produsă în

Scanned with OKEN Scanner

fiecare caz arată că solubilitatea AgCl poate fi micșorată adăugînd fie Ag^+, fie Cl^-. Din discuția de mai sus rezultă că într-o reacție definită prin ecuația

$$MA \rightleftharpoons M^+(aq) + A^-(aq)$$

și reprezentată de expresia constantei de echilibru

$$[M^+]\,[A^-] = K_s$$

o concentrație mare dintr-unul dintre ioni impune o concentrație mică din celălalt ion. Faptul că produsul celor două concentrații va fi o constantă nu mai constituie o surpriză.

Aveți grijă de a nu adăuga prea mult Cl^-. Se va forma un complex și se va dizolva toată AgCl.

13—14. Se va forma oare un precipitat?

Elevul va trebui, de asemenea, să înțeleagă cum se folosește K_s pentru a stabili dacă se va forma sau nu un precipitat într-un anumit amestec. Păstrați termenii „produs de solubilitate" (valoarea de echilibru a produsului concentrațiilor) diferențiat de „produs ionic" (doar produsul concentrațiilor ionilor, așa cum ar exista ei dacă nu s-ar produce nimic). Produsul ionic derivă direct din problema enunțată, iar prezicerea se face pe baza comparării produsului ionic cu valoarea lui K_s.

13—15. Factorii care determină echilibrul

Analogia cu „mingea de golf" descrisă în acest paragraf este o încercare de a da elevului unele indicații asupra factorilor care determină echilibrul. Pînă acum am discutat factorii care pot modifica condițiile unui echilibru dat. Ne interesează acum ce explicații posibile pot fi propuse pentru a lămuri faptul că o reacție va favoriza produșii de reacție, pe cînd altă reacție va favoriza reactanții.

Analogia, așa cum este utilizată pentru prima dată aici, demonstrează că toate reacțiile exoterme decurg spontan, ceea ce este în acord cu ceea ce știm despre multe reacții. Analogia arată mai departe că totuși un proces exoterm nu se inversează singur. Acest lucru nu s-a dovedit a fi adevărat. Mai mult, unele procese endoterme sau absorbante de energie decurg spontan. Așadar, primul nostru model nu oferă o explicație a acestor fenomene.

Este clar că pe lîngă energie minimă mai există și un alt factor (entropia) care stabilește starea de echilibru. Entropia este o expresie a dezordinei provocate de temperatură și este discutată atît în acest capitol, cît și în Capitolul 5. La orice moment dat, într-o reacție chimică, unele din moleculele produșilor de reacție pot avea energii foarte mari și pot reacționa în sensul formării substanțelor inițiale.

Trebuie să insistați asupra acestui fapt important. Chiar într-o reacție puternic exotermă, spontană, în care majoritatea moleculelor de produși de reacție au într-adevăr energii potențiale relativ mici în comparație cu moleculele de reactant, *unele* dintre moleculele produșilor de reacție vor avea energii termice întîmplătoare suficient de mari pentru a avea loc reacția inversă. La temperaturi mai ridicate, diferența de energie dintre reactanți și produși de reacție devine din ce în ce mai puțin importantă, datorită gradului ridicat de dezordine provocată de mișcarea termică. Atrageți atenția în mod special

Scanned with OKEN Scanner

asupra scurtei discuții de la sfîrșitul acestui capitol, referitoare la unele implicații care pot rezulta din noțiunea de mai sus. În special, energia liberă este foarte importantă, deși nu este tratată în acest curs.

Urmează

Demonstrația 31. REACȚIA ENDOTERMĂ SPONTANĂ

13–16. Recapitulare

MATERIAL SUPLIMENTAR

Articole

S. Z. Levin și R. S. Wagner, „Natura tiocianatului de fier (III) în soluție", *J. Chem. Education*, 30, 445–450 (1953). Acest articol (util pentru profesori) dă indicații despre natura compusului din Experiența 29.

DISCUTAREA PRINCIPIILOR DE BAZĂ

Chimistul este foarte interesat de gradul de desfășurare al reacțiilor chimice, deoarece cunoașterea acestui lucru îi permite să prezică dacă o reacție dată va fi convenabilă pentru un anumit scop. Poate că una din generalizările cu caracterul cel mai larg ale chimiei este: toate reacțiile tind să ajungă la echilibru. Spunem „tind să ajungă", deoarece, la cele mai multe reacții, pentru a atinge echilibrul trebuie mai întîi aplicată energia de activare necesară. În Capitolul 13 veți discuta cum se realizează echilibrul chimic din punct de vedere cinetic, cum se măsoară și cum se calculează constantele de echilibru, cum pot fi modificate concentrațiile de echilibru pentru a favoriza formarea produsului de reacție dorit și cum se folosesc datele constantelor de echilibru pentru a calcula randamentele.

Pînă acum ați afirmat că forța motrice a unei reacții chimice este energia eliberată de reactanți prin realizarea unei stări cu energie mai mică, iar analogia cu mingea de golf (Paragraful 13-15) confirmă această presupunere. Totuși, știți că multe reacții decurg spontan, deși absorb energie. Aparent, sensul unei reacții chimice este influențat și de un alt factor, în afară de tendința de realizare a unei stări cu energie mai mică.

Materialul legat de această problemă este conținut în următoarele paragrafe:

De ce ajung reacțiiile la echilibru?
Constanta de echilibru
Relația dintre constanta de echilibru și energia liberă
Efectul unor factori asupra constantelor de echilibru
Variația constantei de echilibru cu temperatura
Două fenomene opuse de solubilitate

De ce ajung reacțiile la echilibru?

Reprezentarea grafică a modului în care o reacție atinge echilibrul este un ajutor prețios în predarea noțiunii. Un exemplu al procedeului folosit de obicei este arătat în Figura 13-1. Trebuie să vă reamintiți că această curbă

Scanned with OKEN Scanner

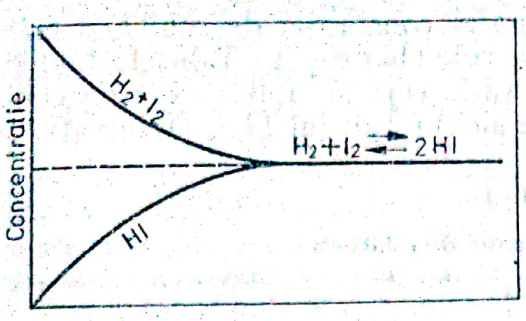


Fig. 13-1. Variația concentrațiilor într-un sistem tinzînd spre echilibru

reprezintă observațiile și *nu* mecanismul de reacție. Observați că în momentul amestecării, viteza de formare a HI este foarte mare și că viteza de consum a lui H_2 și I_2 este de asemenea mare. Rezultă că, în timp, concentrațiile de H_2 și I_2 vor scădea, pe cînd concentrația de HI va crește. Deoarece viteza de reacție depinde de concentrațiile reactanților, presupunem că viteza de formare a lui HI va scădea în timp. Mai mult, viteza sa de descompunere va crește. Deoarece cele două viteze sînt opuse, ele trebuie, eventual, să devină egale. Starea în care viteza reacției inverse devine egală cu viteza reacției directe este definită ca echilibrul chimic.

Elevul poate întîmpina dificultăți să înțeleagă de ce produșii de reacție se retransformă în reactanți. El se poate gîndi, că dacă produșii de reacție se retransformă în reactanți, atunci de ce se combină reactanții în prima fază. Aici trebuie să sugerați că tendința de atingere a energiei minime nu este singurul factor care induce reacția chimică.

În mod normal se așteaptă ca o reacție să decurgă în sensul în care se eliberează energie. Dacă o moleculă izolată de H_2 reacționează cu o moleculă izolată de I_2 pentru a forma două molecule izolate de HI — adică două molecule care nu se ciocnesc niciodată — reacția poate fi completă în sensul formării de HI. Într-o reacție reală, totuși, molii de H_2 reacționează cu molii de I_2 pentru a forma moli de HI. Aceasta înseamnă că sînt implicate miliarde de miliarde de molecule, atît de reactanți, cît și de produs de reacție. Reamintiți că, deși starea de energie medie a moleculelor de H_2 și I_2 este mai mare decît starea de energie medie a două molecule de HI, reacția nu are loc între molecule în starea de energie medie, ci între molecule care se află într-o stare activată.

Constanta de echilibru

Discuția anterioară lămurește în mod logic natura calitativă a echilibrului chimic. Să trecem acum mai departe și să examinăm aspectele cantitative. Ecuațiile vitezei de reacție sînt un mijloc convenabil pentru deducerea expresiilor constantei de echilibru. Observați că am notat cu K raportul dintre constanta de viteză a reacției directe și constanta de viteză a reacției inverse. Rezultă că acest K trebuie să fie legat de tendința reactanților de a reacționa. Valoarea sa exprimă gradul în care s-a desfășurat reacția pînă la echilibru. Constanta de echilibru poate fi evaluată cunoscînd concentrațiile diverselor specii chimice la echilibru.

Utilitatea expresiei constantei de echilibru constă în capacitatea noastră de a o folosi pentru a prezice condițiile în care se va forma un produs de reacție dorit și de a calcula randamentul la care ne putem aștepta.

Unul dintre marile avantaje ale expresiei constantei de echilibru este universalitatea sa. Ea se aplică la toate reacțiile chimice. În Tabelele 13-4 și 13-5 din Manual sînt date exemple de reacții la care se aplică expresia constantei de echilibru. Alte exemple sînt date aici în Tabelul 13-1. Observați că

TABELUL 13-1

Exemple de aplicare a constantei de echilibru

Presiunea de vapori	
$H_2O(l) \rightleftarrows H_2O(g)$	$[P_{H2O}] = K_p$
Solubilitatea	
$Ag_2CrO_4(s) \rightleftarrows 2\ Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$	$[Ag^+]^2\,[CrO_4^{2-}] = K_s$
Extracția	
$I_2(\text{în } H_2O) \rightleftarrows I_2(\text{în } CS_2)$	$\dfrac{[I_2(\text{în } CS_2)]}{[I_2(\text{în } H_2O)]} = K_{ext.}$
Reacție în stare gazoasă	
$4\ HCl(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\ H_2O(g) + 2\ Cl_2(g)$	$\dfrac{[P_{H_2O}]^2\,[P_{Cl_2}]^2}{[P_{HCl}]^4\,[P_{O_2}]} = K$
Disocierea gazelor	
$PCl_5(g) \rightleftarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$	$\dfrac{[P_{PCl_3}]\,[P_{Cl_2}]}{[P_{PCl_5}]} = K_p$
Disocierea solidelor	
$CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g)$	$[P_{CO_2}] = K_p$
Reacția acizilor	
$H_2SO_3 + H_2O \rightleftarrows 2\ H^+(aq) + SO_3^{2-}(aq)$	$\dfrac{[H^+]^2\,[SO_3^{2-}]}{[H_2SO_3]} = K_A$
Reacția bazelor	
$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$	$\dfrac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} = K_B$
Formarea ionilor complecși	
$Cu(OH)_2(s) + 4\ NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)_4^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$	$\dfrac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]\,[OH^-]^2}{[NH_3]^4} = K$
Oxidare-reducere	
$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftarrows Fe^{3+} + Ce^{3+}$	$\dfrac{[Fe^{3+}]\,[Ce^{3+}]}{[Fe^{2+}]\,[Ce^{4+}]} = K$

nu s-au inclus în expresia constantei de echilibru concentrațiile speciilor care nu sînt apreciabil modificate în cursul reacției. Concentrațiile constante sînt „incluse" în K.

Acordăm atîta importanță acestei probleme deoarece echilibrul chimic este implicat în toată chimia. Detaliile despre modul în care echilibrele menționate se aplică în calculele cantitative sînt date în referințele de la sfîrșitul capitolului.

Relația dintre constanta de echilibru și energia liberă

Constanta de echilibru este o expresie cantitativă convenabilă a stării de echilibru. Expresia constantei de echilibru poate fi folosită pentru a calcula gradul presupus de avansare a reacției din substanțele chimice ameste-

Scanned with OKEN Scanner

cate în orice raport inițial de condiții de concentrație. Datorită importanței sale mari, vrem să aflăm care este constanta de echilibru pentru cît mai multe reacții posibile. Din discuția noastră de pînă acum, singura metodă de a afla constanta de echilibru consta în efectuarea reacției și măsurarea concentrațiilor de reactanți și produși de reacție la echilibru. Un asemenea procedeu limitează disponibilitatea datelor de constante de echilibru, deoarece starea de echilibru a multor reacții este greu de obținut; mai mult, ar fi fost mult mai convenabil să putem obține constanta de echilibru fără să trebuiască să efectuăm reacția.

Am învățat în Capitolul 8 că tendința unei reacții de a forma produși de reacție este legată de modificarea energiei pe care o suferă reactanții. Deoarece variațiile de energie pot fi deseori convenabil și precis determinate, cunoașterea relației exacte dintre constanta de echilibru și variația energiei ne-ar ajuta practic la obținerea constantelor de echilibru. În continuare, discuția din acest paragraf este destinată stabilirii acestor relații calitative.

În Capitolele 11 și 12 am stabilit că majoritatea reacțiilor care decurg ușor erau exoterme, după ce se furnizaseră energia de activare necesară. Din aceste observații rezultă că energia degajată într-o reacție exotermă poate fi utilizată ca o măsură a tendinței reacției de a avea loc. Știm totuși că unele reacții, care, deși liberează mai multă căldură, au loc într-o mai mică măsură decît alte reacții care liberează mai puțină căldură. Pentru a complica și mai mult lucrurile, unele reacții endoterme se produc spontan. Exemplele date în Capitolul 13 din Manual erau evaporarea apei și dizolvarea NH_4Cl în apă. Forța motrice reală a unei reacții chimice pare să fie realizarea unei stări de maximă distribuție întîmplătoare a energiei; adică, starea de minimă constrîngere. Manualul se referă la acest mod de distribuție a energiei ca dezordinea provocată de temperatură. Proprietatea care măsoară gradul de dezordine a distribuției energiei se numește *entropie*.

Astfel, tendința de reacție este exprimată prin competiția sau echilibrul între două tendințe:

$$\begin{pmatrix}\text{Tendința}\\ \text{de}\\ \text{reacție}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{Tendința}\\ \text{pentru}\\ \text{energie}\\ \text{minimă}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{Tendința}\\ \text{pentru}\\ \text{dezordine}\\ \text{maximă}\end{pmatrix}$$

S-a stabilit, mai înainte, că ΔH este o măsură a tendinței pentru energie minimă. Analogia cu mingea de golf sugerează tendința pentru dezordine, care este cantitativ exprimată prin $T\Delta S$ (temperatura × variația de entropie). Factorul de temperatură arată că pe măsură ce se încălzește sistemul aflat la echilibru, se poate realiza o stare de dezordine mai avansată.

$$\begin{pmatrix}\text{Tendința}\\ \text{de reacție}\end{pmatrix} = \Delta H - T\Delta S$$

Reacția globală se oprește cînd s-a atins echilibrul — conform definiției noastre operaționale a echilibrului. Aceasta trebuie să însemne că tendința de reacție, numită energie liberă (ΔG), este zero. Așadar la echilibru

$$\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S$$

Totodată, cînd ΔG este diferit de zero, el este egal cu lucrul maxim util care este făcut de sistem cînd acesta tinde spre echilibru. Deoarece lucrul

Scanned with OKEN Scanner

este făcut de sistem, lucrul util se scrie $+w$. Sistemul *pierde* lucrul mecanic și, astfel, ΔG trebuie să scadă într-un proces care poate efectua lucrul util. Un asemenea proces se numește spontan.

Un exemplu important îl întîlnim în cazul în care se efectuează un lucru electric. În acest caz, $\Delta G = -nEF$, o ecuație pe care o vom discuta în Capitolul 15. Această ecuație stă la baza unei metode importante de măsurare a lui ΔG și ilustrează de ce chimiștii sînt preocupați de E.

O reacție chimică poate fi considerată ca fiind un proces care, împreună cu mediul înconjurător, constituie un sistem. În concordanță cu analogia făcută mai înainte, ΔG poate fi utilizat ca o măsură a „forței motrice" a unei reacții chimice. Energia liberă și lucrul sînt corelate:

(a) $w = 0$, nu se poate realiza un lucru, $\Delta G = 0$, reacția trebuie să fie la echilibru;

(b) w este pozitiv, sistemul poate efectua un lucru, ΔG este negativ, reacția poate decurge spontan;

(c) w este negativ, nu se poate efectua un lucru, ΔG este pozitiv, trebuie furnizată energie pentru a induce reacția.

(Ideea că o reacție chimică poate efectua un lucru este bine ilustrată prin arderea cărbunelui pentru mișcarea trenului). Posibilitatea de a folosi pe ΔG pentru a prezice producerea unei reacții chimice, îl face pe acesta să fie una din cele mai importante proprietăți la îndemîna chimistului. Poate că ați fost tentați în Capitolul 11 de a preda, sau cel puțin de a afirma, că ΔH este o indicație rațională a faptului că o reacție poate decurge spontan. Vedeți acum că ΔG este măsura corectă a spontaneității. Poate că problema este totuși prea complexă pentru a fi prezentată elevului de liceu. Este adevărat că ΔG și ΔH au deseori valori apropiate (ori de cîte ori ΔTS are valori mici). În aceste condiții ΔH poate fi considerat ca o bună aproximație a tendinței reacției de a se desfășura. Din ecuație vedem, de asemenea, că atunci cînd $T\Delta S$ este mult mai mare ca ΔH, ΔG poate fi negativ, chiar dacă ΔH este pozitiv; în asemenea cazuri, reacțiile endoterme vor avea loc spontan. Știința care corelează energia reacțiilor cu tendința lor de a se produce se numește *termodinamică*.

Am stabilit că energia liberă este o măsură a forței motrice a unei reacții chimice. Știm că tendința unei reacții de a se produce depinde de natura reactanților și de concentrațiile lor.

$$\Delta G = f(N, C) \tag{1}$$

în care N se referă la natura reactanților și C la concentrațiile lor. Ecuația exactă, dedusă în termodinamică și aplicată reacției generale $aA + bB = eE + fF$ este

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2{,}3\ RT \log \frac{[E]^e\,[F]^f}{[A]^a\,[B]^b} \tag{2}$$

Aici, ΔG°, numită variația energiei libere standard, este o constantă care depinde de natura reactanților. Parantezele drepte sînt simbolul concentrațiilor. După cum am văzut mai înainte, condiția $\Delta G = 0$ definește o stare de echilibru; astfel, în condițiile de echilibru, ecuația (2) devine

$$0 = \Delta G^\circ + 2{,}3\ RT \log \left(\frac{[E]^e\,[F]^f}{[A]^a\,[B]^b} \right)_{\text{ech.}} \tag{3}$$

Scanned with OKEN Scanner

În Manual, $\left(\frac{[E]^e\,[F]^f}{[A]^a\,[B]^b}\right)_{ech}$ este egală cu constanta de echilibru, K, și deci ecuația (2) poate fi scrisă:

$$\Delta G^\circ = -2{,}3\ RT \log K \qquad (4)$$

Întreaga discuție din acest paragraf își propusese să arate calitativ cum s-a ajuns la ecuația (4). Una din principalele aplicații ale acestei ecuații este calculul constantelor de echilibru.

Energia liberă standard a reacției se calculează de obicei din energiile libere standard de formare, care au fost măsurate și tabelate în cărțile de chimie fizică. „*The Handbook of Chemistry and Physics*" (Manualul de Chimie și Fizică) conține numeroase tabele cu asemenea date. Metoda poate fi ilustrată calculînd constanta de echilibru pentru disocierea HI la 25°C.

$$\begin{array}{ccccc} 2\ HI(g) & \rightleftharpoons & H_2(g) & + & I_2(s) \\ 2(0{,}31) & & (0) & & 4{,}63 \end{array} \qquad (5)$$

Energiile libere de formare sînt scrise sub reactanți. Energia liberă standard a reacției este

$$\Delta G^\circ = 0 + 4{,}63 - 2(0{,}31) = 4{,}01\ \text{kcal/mol}$$

Înlocuind valoarea lui ΔG°, împreună cu valorile corespunzătoare ale celorlalți termeni, rezultă

$$4010\ \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1} = -2{,}30 \times 1{,}99\ \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{grad}^{-1} \times 298^\circ \log K$$

La aceasta corespunde o valoare $K = 1{,}3 \times 10^{-3}$. Observați că valoarea lui K, constanta de echilibru a disocierii HI, este mult mai mică la temperatura camerei decît valoarea de $1{,}84 \times 10^{-2}$ la 700 K dată în Tabelul 13-3 din Manual, p. 254.

Efectul unor factori asupra constantelor de echilibru

La p. 338, ecuația Arrhenius simplă este dată sub forma

$$k = A\ e^{-\Delta H^\ddagger/RT}$$

Termenul $\Delta H^\ddagger$ reprezintă energia de activare care a fost înlocuită cu E în Manual. Puteți înțelege acum că o variantă mai corectă este

$$k = A\ e^{-\Delta G^\ddagger/RT} = A\ e^{-\Delta H^\ddagger/RT}\ e^{\Delta S^\ddagger/R}$$

Pentru simplificare, în loc de $e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$, scriem $\exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$, ceea ce dă

$$k = A \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) = A \exp(-\Delta H^\ddagger/RT) \exp(\Delta S^\ddagger/R)$$

Putem folosi această ecuație pentru a arăta efectul temperaturii și al catalizatorului asupra constantei de echilibru. Dacă egalăm vitezele reacțiilor „spre dreapta" și „spre stînga", atunci

$$K = \frac{k_{\text{dreapta}}}{k_{\text{stînga}}} = \frac{k_d}{k_s}$$

Scanned with OKEN Scanner

Să examinăm mai întîi efectul unui catalizator. Am omis simbolul $\neq$ de la fiecare termen Δ, deși se subînțelege existența unui complex activat.

$$k_d = \exp(-\Delta G_d/RT) = \exp(-\Delta H_d/RT)\exp(\Delta S_d/R)$$

$$k_s = \exp(-\Delta G_s/RT) = \exp(-\Delta H_s/RT)\exp(\Delta S_s/R)$$

$$K = \frac{k_d}{k_s} = \frac{\exp(-\Delta H_d/RT)\exp(\Delta S_d/R)}{\exp(-\Delta H_s/RT)\exp(\Delta S_s/R)}$$

Cînd se adaugă un catalizator, *atît* ΔH_d, *cît* și ΔH_s, sînt micșorați cu o aceeași cantitate, ΔH_c, în care indicele c se referă la prezența unui catalizator în sistem. Variația entropiei, ΔS, este influențată în același sens, pentru că este implicat un nou complex activat, cu o dezordine diferită. Putem astfel scrie

$$k_d = \exp\left(\frac{-\Delta H_d}{RT}\right)\exp\left(\frac{\Delta H_c}{RT}\right)\exp\left(\frac{\Delta S_d}{R}\right)\exp\left(\frac{-\Delta S_c}{R}\right)$$

$$k_s = \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right)\exp\left(\frac{\Delta H_c}{RT}\right)\exp\left(\frac{\Delta S_s}{R}\right)\exp\left(\frac{-\Delta S_c}{R}\right)$$

$$K_c = \frac{k_d}{k_s} = K\,\frac{\exp(\Delta H_c/RT)\exp(-\Delta S_c/R)}{\exp(\Delta H_c/RT)\exp(-\Delta S_c/R)} = K$$

Factorii modificați se anulează și K nu este modificat.

La o variație a temperaturii, începem prin a scrie

$$\Delta H_d = \Delta H_s + \Delta H$$

Putem neglija termenul ΔS.

$$K_T = \frac{k_d}{k_s} = \frac{\exp(-\Delta H_d/RT)}{\exp(-\Delta H_s/RT)} = \frac{\exp(-\Delta H_s/RT)\exp(-\Delta H/RT)}{\exp(-\Delta H_s/RT)}$$

$$= \exp(-\Delta H/RT)$$

Așadar, cînd schimbăm pe T cu $(T + \Delta T)$, obținem

$$K_{(T+\Delta T)} = \exp[-\Delta H/R(T + \Delta T)]$$

Acesta *nu* mai este egal cu K_T.

Variația constantei de echilibru cu temperatura

În paragraful precedent, folosind date termochimice, am calculat constanta de echilibru a disocierii HI la temperatura camerei ca fiind $1{,}3 \times 10^{-3}$. În Manual, folosind concentrațiile experimentale la echilibru, măsurate la 700 K, am calculat constanta de echilibru pentru aceeași reacție ca fiind $1{,}84 \times \times 10^{-2}$. Putem oare compara cele două metode de calcul? Mai clar, ne punem întrebarea dacă este posibil să se calculeze constantele de echilibru la o temperatură din valorile măsurate la o altă temperatură. Să vedem cum variază

Scanned with OKEN Scanner

constanta de echilibru cu temperatura. Un mod de tratare al acestei probleme este de a diferenția ecuația (4) în raport cu temperatura. Aceasta dă

$$\frac{d\Delta G^\circ}{dT} = -2{,}3\ R\left(T\frac{d\log K}{dT} + \log\ K\right)$$

$$\frac{d\Delta G^\circ}{dT} = -2{,}3\ RT\ \frac{d\log K}{dT} - 2{,}3\ R\ \log\ K \tag{6}$$

Înmulțind cu T, rezultă

$$T\ \frac{d\Delta G^\circ}{dT} = -2{,}3\ RT^2\ \frac{d\log K}{dT} - 2{,}3\ RT\ \log\ K \tag{7}$$

Combinînd această expresie cu ecuația (4), rezultă

$$T\ \frac{d\Delta G^\circ}{dT} = -2{,}3\ RT^2\ \frac{d\log K}{dT} + \Delta G^\circ \tag{8}$$

Din teoria termodinamică

$$T\ \frac{d\Delta G^\circ}{dT} = \Delta G^\circ - \Delta H^\circ$$

deci

$$\Delta G^\circ - \Delta H^\circ = -2{,}3\ RT^2\frac{d\log K}{dT} + \Delta G^\circ$$

sau

$$\frac{d\log K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{2{,}3\ RT^2} \tag{9}$$

Ecuația (9) definește variația constantei de echilibru cu temperatura. Ea se numește ecuația Van't Hoff. Observați că dacă ΔH este pozitiv (adică, dacă reacția este endotermă), atunci constanta de echilibru va fi mai mare la temperaturi mai ridicate. Invers, dacă ΔH este negativ, (adică, dacă reacția este exotermă), atunci constanta de echilibru va fi mai mică la temperaturi mai ridicate.

Puteți folosi ecuația (9) pentru a verifica prezicerile privind variația constantei de echilibru cu temperatura pe care ați studiat-o în Manual în legătură cu principiul lui Le Chatelier.

Integrînd ecuația (9) între două temperaturi, presupunînd că ΔH° rămîne constant, rezultă

$$\log\ (K_2/K_1) = \frac{\Delta H^\circ}{2{,}3\ R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2T_1}\right) \tag{10}$$

Ecuația (10) poate fi folosită pentru a calcula pe K la o temperatură dată, cunoscînd pe ΔH° și pe K la o altă temperatură. Din păcate, ΔH° nu este constant, așa cum s-a presupus, și poate varia și el cu temperatura. Totuși, ΔH° rămîne suficient de constant pe intervale mici de temperatură, 50 — 100°, ceea ce permite utilizarea ecuației (10). În calculele implicînd două temperaturi foarte diferite, trebuie folosită o ecuație mai complicată, în care ΔH este exprimat ca o funcție de temperatură. Date suplimentare despre această problemă trebuie căutate în manualele mai avansate.

Scanned with OKEN Scanner

Două fenomene opuse de solubilitate

Solidele se dizolvă cu atît mai mult cu cît crește temperatura.

Gazele se dizolvă cu atît mai puțin cu cît crește temperatura.

O analiză poate fi făcută în mod convenabil luînd în considerare efectul dezordinei (ΔS), energia (ΔH) și temperatura, în fiecare caz.

SOLID ÎN LICHID

Să considerăm mai întîi un solid și să luăm ca exemplu I_2 care se dizolvă în CCl_4.

Efectul dezordinei

Procesul de dizolvare distruge rețeaua regulată a cristalului de iod și formează soluția dezordonată. Procesul de dizolvare *mărește* dezordinea. Tendința spre dezordine maximă face ca solidul să se dizolve.

Efectul energiei

Experiența arată că la dizolvarea iodului se absoarbe căldură. Cristalul de iod regulat, ideal împachetat, conferă moleculei de iod o energie potențială mai mică decît o face mediul de solvent dezordonat și împachetat afînat. Prin urmare, vedem că al doilea factor, tendința spre energie minimă, favorizează precipitarea și creșterea cristalului.

Să vedem acum efectul factorilor opuși la echilibru. Pentru a mări dezordinea, solidul tinde să se dizolve. Pentru a micșora energia, solidul tinde să precipite. Echilibrul este atins cînd concentrația ajunge la o valoare la care cele două tendințe sînt egale.

Gradul în care factorul de energie favorizează cristalul depinde de variația conținutului caloric la dizolvarea unui mol de solid. Această variație se numește căldură de dizolvare. Căldura de dizolvare a iodului în CCl_4 a fost măsurată

$$I_2(s) + 5{,}8 \text{ kcal} \rightleftharpoons I_2(\text{în } CCl_4)$$

Efectul temperaturii

Creșterea temperaturii tinde, întotdeauna, să favorizeze starea cea ma dezordonată. La asemenea solvenți, aceasta înseamnă că mai mult solid se va dizolva, deoarece soluția lichidă este mai dezordonată decît solidul. Solubilitatea iodului *crește* pe măsură ce se mărește temperatura, atît în alcool, cît și în tetraclorură de carbon.

GAZ ÎN LICHID

Și gazele se dizolvă în lichide. Să aplicăm cunoștințele noastre despre echilibru și la acest tip de sistem.

Efectul dezordinei

Starea gazoasă este mai dezordonată decît starea lichidă, deoarece în stare gazoasă, moleculele se mișcă liber printr-un spațiu mult mai larg. De

Scanned with OKEN Scanner

aceea, pe măsură ce gazul se dizolvă într-un lichid, dezordinea *se reduce*. În acest caz, spre deosebire de solide, tendința spre dezordine maximă favorizează faza gazoasă și se opune procesului de dizolvare.

Efectul energiei

Într-un gaz, moleculele sînt mult mai distanțate unele de altele și interacționează foarte slab. Cînd o moleculă de gaz intră într-un lichid, ea ajunge în vecinătatea moleculelor de solvent și se atrag unele pe altele, micșorînd energia potențială. Constatăm din nou o comportare inversă față de solide. Cînd un gaz se dizolvă într-un lichid, *se degajă căldură*. Tendința spre energie minimă favorizează procesul de dizolvare.

Vedem, așadar, că solubilitatea la echilibru a unui gaz implică din nou un echilibru între dezordine și energie, ca și la solide, dar efectul este inversat. La un gaz, tendința spre dezordinea maximă favorizează faza gazoasă, opunîndu-se dizolvării. Tendința spre energie minimă favorizează starea lichidă, deci favorizează dizolvarea.

Ca exemplu, să considerăm solubilitățile a două gaze, oxigenul, O_2, și protoxidul de azot, N_2O, în apă. S-au măsurat căldurile de dizolvare și s-au obținut următoarele date:

$$O_2(g) \rightleftharpoons O_2(aq) + 3{,}0 \text{ kcal/mol } O_2$$

$$N_2O(g) \rightleftharpoons N_2O(aq) + 4{,}8 \text{ kcal/mol } N_2O$$

Presupunînd că factorul de dezordine este aproximativ același, gazul cu efectul caloric cel mai mare (favorizînd dizolvarea) va avea o solubilitate mai mare. Solubilitățile în apă ale oxigenului și protoxidului de azot, măsurate la o presiune de o atmosferă și la 20°C, sînt: O_2, $1{,}4 \times 10^{-3}$ moli/litru și, respectiv, N_2O, 27×10^{-3} moli/litru, concordante cu prezicerea făcută.

Efectul temperaturii

Creșterea temperaturii tinde întotdeauna să favorizeze starea cea mai dezordonată. Aceasta înseamnă că se va dizolva mai puțin gaz deoarece gazul este mai dezordonat decît lichidul. Solubilitatea unui gaz *scade* pe măsură ce crește temperatura.

RĂSPUNSURI LA EXERCIȚII ȘI PROBLEME

Exercițiul 13-1

Cromatul de sodiu, Na_2CrO_4, se dizolvă în apă dînd o soluție galbenă. Dicromatul de sodiu, $Na_2Cr_2O_7$, se dizolvă în apă formînd o soluție portocalie. În ambele cazuri, ecuația de echilibru este

$$2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

a. Ce se va întîmpla dacă adăugați acid clorhidric la o soluție de cromat de sodiu?
b. Ce se va întîmpla dacă adăugați $Cr_2O_7^{2-}$ la soluția de la punctul a?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

a. Se va forma mai mult $Cr_2O_7^{2-}$; soluția va deveni mai portocalie.
b. O parte din $Cr_2O_7^{2-}$ va fi transformată în CrO_4^{2-} și H^+; soluția va fi mai puțin portocalie decît coloratia pe care ar fi produs-o $Cr_2O_7^{2-}$ adăugat, dacă nu ar avea loc conversia.

Exercițiul 13-2.

Care ar fi efectul adaosului de energie asupra cantității de NH_3 la echilibru în următoarea reacție?

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g) + 22\ kcal$$

Răspuns

Adaosul de căldură va micșora cantitatea de NH_3.

Exercițiul 13-3

Ce se întîmplă în următoarele echilibre în stare gazoasă dacă se dublează volumul fiecărui sistem?

$$PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$$

$$2\ NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$$

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightleftharpoons 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

Răspuns

Este favorizată formarea $PCl_3 + Cl_2$.
Nici un efect.
Este favorizată formarea $NO + H_2O$.

Exercițiul 13-4

a. Apa are o densitate de 1 g/ml. Calculați concentrația apei, în moli/litru, în apa pură.
b. Calculați apoi concentrația apei într-o soluție apoasă 0,10 *M* de acid acetic, CH_3COOH, presupunînd că fiecare moleculă de CH_3COOH ocupă același volum cu o moleculă de H_2O.

Răspuns

a. 1 litru = 1 000 g H_2O

1 mol = 18 g H_2O

Deci, la apa pură

$$\frac{1000\ g/litru}{18\ g/mol} = 55{,}5\ moli/litru$$

Scanned with OKEN Scanner

b. Dacă se presupune că moleculele de CH_3COOH și H_2O au aceeași dimensiune, atunci 0,1 moli/litru CH_3COOH vor înlocui 0,1 moli/litru H_2O. Astfel, 1 litru de soluție 0,10 *M* CH_3COOH va conține $55,5 - 0,1 = 55,4$ moli H_2O.

Exercițiul 13-5

Scrieți ecuația pentru dizolvarea sulfatului de calciu, $CaSO_4$.
Scrieți expresia produsului de solubilitate.

Răspuns

$$CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$K_s = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$$

Exercițiul 13-6

Scrieți ecuația pentru dizolvarea cromatului de argint, Ag_2CrO_4. Scrieți expresia produsului de solubilitate. Cromatul de argint se dizolvă formînd ioni Ag^+ și CrO_4^{2-}.

Răspuns

$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\ Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

$$K_s = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$$

Exercițiul 13-7

Comparînd valorile K_s ale AgCl, AgBr și AgI, care din acești compuși este cel mai solubil în apă? Care este cel mai puțin solubil?

Răspuns

AgCl $K_s = 1,7 \times 10^{-10}$

AgBr $K_s = 5,0 \times 10^{-13}$

AgI $K_s = 8,5 \times 10^{-17}$

AgCl are cea mai mare valoare a lui K_s; prin urmare, este cea mai solubilă. AgI este cea mai puțin solubilă și are cea mai mică valoare a produsului de solubilitate.

Exercițiul 13-8

Calculați solubilitatea sulfatului de calciu în apă, în moli/litru, folosind produsul de solubilitate dat în tabelul 13-6.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

$CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-}$

$K_s = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 2{,}4 \times 10^{-5}$

Dacă s moli se dizolvă într-un litru de soluție, atunci

$[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = s$

$(s)(s) = 2{,}4 \times 10^{-5}$

$s = \sqrt{24 \times 10^{-6}} = 4{,}9 \times 10^{-3}$ moli/litru.

Exercițiul 13-9

Un volum de 50 ml soluție 0,04 M de $Ca(NO_3)_2$ se adaugă la 150 ml soluție 0,008 M de $(NH_4)_2SO_4$. Arătați că valoarea experimentală aproximativă a produsului ionic al sulfatului de calciu este 6×10^{-5}. Se va forma oare un precipitat?

Răspuns

Concentrația ionilor de Ca^{2+} va fi 1/4 din valoarea inițială, deoarece volumul amestecului este de patru ori mai mare ca al soluției inițiale de $Ca(NO_3)_2$. Concentrația de SO_4^{2-} va fi 3/4 ori valoarea inițială.

$[Ca^{2+}] = 0{,}04 \times 1/4 = 0{,}01$ moli/litru

$[SO_4^{2-}] = 0{,}008 \times 3/4 = 0{,}006$ moli/litru

Produsul ionic experimental $= (0{,}01)(0{,}006) = 6 \times 10^{-5}$.
Această valoare este mai mare decît K_s $(2{,}4 \times 10^{-5})$ și, deci, se va forma un precipitat.

Problema 1

Într-o ceașcă de cafea se adaugă zahăr pînă nu se mai dizolvă. Adăugarea a încă unei linguriță de zahăr va mări viteza cu care moleculele de zahăr părăsesc faza cristalină și pătrund în faza lichidă? Prin această adăugare, se va accentua gustul dulce al lichidului? Explicați răspunsul.

Răspuns

Adăugarea unei noi cantități de zahăr mărește aria solidului și trebuie, deci, să mărească viteza cu care se dizolvă moleculele. Gustul dulce al lichidului *nu* este totuși mărit, deoarece solidul adăugat mărește totodată și viteza cu care moleculele părăsesc soluția, proporțional cu mărirea vitezei cu care moleculele intră în soluție. Echilibrul nu este influențat de solidul adăugat.

Problema 2

În cazul unui foc arzînd într-o vatră, se poate ajunge la stabilirea unui echilibru? Explicați răspunsul.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Nu. Există multe transformări observabile și deci echilibrul nu există. Aerul pătrunde în sistem, pe cînd căldura și lemnul părăsesc sistemul. Echilibrul este atins doar într-un sistem închis.

Problema 3

Ce anume este „egal" într-o reacție chimică ajunsă la starea de echilibru?

Răspuns

Viteza cu care se formează produșii de reacție este egală cu viteza cu care ei sînt consumați în reacția inversă. Bineînțeles că afirmația este valabilă și pentru reactanți.

Problema 4

În unele cazuri o picătură de apă poate să stabilească o stare de echilibru a presiunii de vapori dacă se află într-un vas închis iar în altele nu. Explicați răspunsul.

Răspuns

Stabilirea echilibrului depinde de dimensiunea vasului. Într-o sticlă mică, la temperatura și presiunea obișnuite, echilibrul se poate probabil stabili fără evaporarea întregii picături. Într-un vas larg, spațiul de deasupra picăturii ar putea să nu se satureze totuși cu vapori de apă, înainte ca întreaga picătură să se evapore. Deci, nu va mai exista lichid și echilibrul lichid-vapori nu va fi atins.

Problema 5

De ce echilibrele chimice sînt caracterizate ca fiind „dinamice"?

Răspuns

Echilibrele chimice sînt considerate ca „dinamice" deoarece sînt realizate printr-o egalizare între o reacție directă și una inversă. La echilibru, cele două reacții au loc în continuare, cu rezultatul că substanțele chimice de fiecare parte a săgeții duble se formează cu aceeași viteză cu care sînt consumate. Aceasta se poate compara cu un echilibru static: de exemplu, o carte pe o bancă. Banca apasă asupra cărții și vice versa, dar nu se produce nici o schimbare de poziție sau conversia uneia în cealaltă.

Problema 6

Următoarea ecuație chimică reprezintă reacția dintre hidrogen și clor formînd acid clorhidric.

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\ HCl(g) + 44{,}0\ kcal$$

(a) Menționați patru informații importante furnizate de această ecuație.
(b) Arătați trei aspecte importante legate de această reacție despre care ecuația nu ne furnizează nici o informație.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

(a) Ecuația ne arată că:
  (i) un mol de H_2 reacționează cu 1 mol de Cl_2 formînd 2 moli de HCl (1 moleculă H_2 + 1 moleculă Cl_2 formează 2 molecule HCl),
  (ii) reprezintă o reacție de echilibru,
  (iii) toate substanțele care reacționează în sistem se află în stare gazoasă,
  (iv) reacția este exotermă, degajînd 44,0 kcal sau 22 kcal/mol HCl(g) format

(b) Ecuația nu dă nici o indicație despre:
  (i) concentrațiile la echilibru,
  (ii) viteza cu care se atinge echilibrul,
  (iii) mecanismul de reacție.

Problema 7

Fiecare din următoarele sisteme a ajuns la echilibru. Care va fi efectul asupra concentrației de echilibru (creștere, scădere, nici o modificare) a fiecărei substanțe din sistem cînd se adaugă reactantul indicat?

Reacția	Reactantul adăugat
(a) $C_2H_6(g) \rightleftharpoons H_2(g) + C_2H_4(g)$	$H_2(g)$
(b) $Cu^{2+}(aq) + 4\ NH_3(aq) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}(aq)$	$CuSO_4(s)$
(c) $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightleftharpoons AgCl(s)$	$AgCl(s)$
(d) $PbSO_4(s) + H^+(aq) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + HSO_4^-(aq)$	$Pb(NO_3)_2$ în soluție
(e) $CO(g) + 1/2\ O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) +$ căldură	căldură

Răspuns

(a) C_2H_6 (crește); H_2 (crește); C_2H_4 (scade).
(b) Cu^{2+} (crește); NH_3 (scade); $Cu(NH_3)_4^{2+}$ (crește).
(c) Ag^+ (nici o modificare); Cl^- (nici o modificare); AgCl (nici o modificare).
(d) $PbSO_4$ (nici o modificare a concentrației; cantitatea de solid va crește însă); $H^+(aq)$ (crește); Pb^{2+} (crește); HSO_4^- (scade).
(e) CO (crește); O_2 (crește); CO_2 (scade).

Remarcați că aici s-a pus o problemă importantă care merită discutată. De exemplu, la întrebarea (a), adaosul de H_2 deplasează echilibrul astfel încît contracarează *parțial* modificarea impusă. Astfel, echilibrul se va deplasa pentru a consuma *o parte* din H_2 adăugat, dar *niciodată tot*. Deci, se produce o *creștere* globală a presiunii H_2, deși nu atîta cît ar fi trebuit, nestabilindu-se un nou echilibru așa cum ar presupune principiul lui Le Chatelier. Consumul de H_2 este indicat firește prin reducerea C_2H_4 și creșterea C_2H_6.

Problema 8

Reacția $CO(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + NO(g)$ este exotermă, cu $\Delta H = -54{,}1$ kcal/mol. Ce se întîmplă în acest sistem la echilibru dacă
(a) se mărește temperatura?
(b) se reduce volumul de zece ori?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

(a) CO_2 și NO ar reacționa formînd $CO + NO_2$, folosind o parte din energia adăugată.

(b) Nici un efect; nici reacția directă și nici cea inversă nu produce o modificare a numărului de moli.

Problema 9

Dacă transformarea de fază reprezentată prin ecuația

$$\text{căldură} + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

a atins echilibrul într-un sistem închis

(a) care va fi efectul unei reduceri a volumului, mărind corespunzător presiunea?

(b) care va fi efectul unei ridicări a temperaturii?

(c) care va fi efectul injectării unei cantități de abur în sistemul închis, mărind corespunzător presiunea?

Răspuns

(a) Este favorizată reacția inversă. $H_2O(g)$ trece în $H_2O(l)$, reducînd volumul pentru a contrabalansa presiunea mărită. În acest caz presiunea este redusă la valoarea inițială.

(b) Va fi favorizată reacția directă. $H_2O(l)$ trece în $H_2O(g)$, absorbind căldura pentru a compensa creșterea temperaturii.

(c) Este favorizată reacția inversă, exact ca la punctul (a).

Problema 10

Metanolul (alcoolul metilic) poate fi preparat conform următoarei reacții globale:

$$CO(g) + 2\ H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g) + \text{căldură}$$

Discutați cum se vor schimba concentrațiile la echilibru dacă va crește

(a) temperatura,

(b) presiunea.

Răspuns

(a) Conform principiului lui Le Chatelier, o creștere a temperaturii unui sistem la echilibru va provoca o modificare care tinde să compenseze parțial temperatura mărită. Deci, o parte din CH_3OH se va descompune în CO și H_2, absorbind căldură.

(b) De asemenea, conform principiului lui Le Chatelier, se vor forma noi concentrații de echilibru, astfel încît să anuleze transformarea impusă sistemului. Dacă se mărește presiunea, se va forma mai mult CH_3OH. Formarea unui mol (CH_3OH) din 3 moli ($CO + 2H_2$) va tinde să reducă presiunea.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 11

Să considerăm două sisteme închise, separate, fiecare la echilibru:
(a) HI și elementele din care se formează,
(b) H_2S și elementele din care se formează.
Ce se va întîmpla în fiecare sistem dacă s-ar mări presiunea totală? Presupuneți că s-au ales astfel condițiile, încît toți reactanții și produșii să fie în stare gazoasă.

Răspuns

(a) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$

Deoarece numărul de moli de reactanți este egal cu numărul de moli de produs de reacție, presiunea nu va avea nici un efect asupra concentrațiilor de echilibru.

(b) $8\ H_2(g) + S_8(g) \rightleftharpoons 8\ H_2S(g)$

Deoarece nouă molecule de reactanți formează doar opt moli de produs de reacție, o creștere a presiunii va produce mai mult $H_2S(g)$. Bineînțeles, că la temperaturi suficient de mari, $S_8(g)$ se scindează, eventual pînă la $S(g)$, însă reacția dintre $H_2(g)$ și $S(g)$ are același efect de presiune.

Problema 12

Se dă:

$$SO_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + 23\ kcal$$

(a) Discutați condițiile care favorizează o concentrație mare de echilibru a SO_3.
(b) Cîte grame de oxigen gazos sînt necesare pentru a forma 1,00 g de SO_3?

Răspuns

(a) Presiunea înaltă. Toate substanțele sînt gazoase, iar în partea stîngă a ecuației sînt $1\frac{1}{2}$ moli, față de un mol în partea dreaptă.

Concentrația mare de SO_2 și/sau oxigen.
Temperatura scăzută. Deoarece această reacție este exotermă, reducerea temperaturii favorizează o concentrație mare la echilibru de $SO_3(g)$, pentru că această transformare produce căldură care compensează temperatura redusă.

(b) $\left(\frac{1{,}00\ g\ SO_3}{80\ g/mol}\right) = 0{,}0125\ moli\ SO_3$

Un mol de SO_3 necesită 1/2 moli de O_2.

$(0{,}0125\ moli)\ (1/2)(32\ g\ O_2/mol) = 0{,}200\ g\ O_2$

Problema 13

Cum influențează un catalizator condițiile de echilibru ale unui sistem chimic?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Un catalizator nu are nici un efect asupra condițiilor de echilibru, dar influențează viteza cu care se ating aceste condiții.

Problema 14

De ce, în oricare discuție a echilibrului chimic, concentrațiile sînt exprimate în moli (în loc de grame) pe unitatea de volum?

Răspuns

Molii exprimă concentrația prin numărul de particule care reacționează. Un mol de diverși reactanți poate fi direct comparat, deoarece un mol din oricare reactant conține același număr de particule. Cantități de cîte un gram din diverși reactanți nu conțin un număr egal de particule.

Problema 15

Să considerăm reacția:

$$4\ HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ H_2O(g) + 2\ Cl_2(g) + 27\ kcal$$

Ce efect vor avea următoarele modificări asupra concentrației la echilibru a $Cl_2(g)$? Motivați fiecare răspuns.

(a) Mărirea temperaturii vasului de reacție.
(b) Scăderea presiunii totale.
(c) Creșterea concentrației de O_2.
(d) Creșterea volumului vasului de reacție.
(e) Adaosul unui catalizator.

Răspuns

(a) Concentrația de Cl_2 scade. Concentrațiile se modifică astfel încît să absoarbă căldură. Aceasta face ca o parte din Cl_2 să reacționeze cu H_2O pentru a forma HCl și O_2, consumînd Cl_2.
(b) Scade. Concentrațiile se modifică astfel încît să mărească presiunea. Pentru a realiza acest lucru, produșii de reacție se transformă în reactanți într-un raport molar de 4/5. Aceasta consumă Cl_2.
(c) Crește. Concentrațiile se modifică astfel încît să consume o parte din O_2 adăugat, producînd mai mult Cl_2.
(d) Scade. Se reduce presiunea, deci, conform răspunsului de la punctul (b).
(e) Nici o schimbare. Un catalizator modifică viteza cu care sînt atinse concentrațiile de echilibru și nu concentrațiile înseși.

Problema 16

Oxidul de azot, NO, degajă 13,5 kcal/mol cînd reacționează cu oxigenul, formînd dioxid de azot. Scrieți ecuația acestei reacții și preziceți efectul (i)

Scanned with OKEN Scanner

creșterii temperaturii, și (ii) creșterii concentrației de NO (la o temperatură constantă) asupra:
(a) concentrațiilor de echilibru,
(b) valorii numerice a constantei de echilibru,
(c) vitezei de formare a NO_2.

Răspuns

$2\ NO + O_2 \rightleftharpoons 2\ NO_2$ $\qquad \Delta H = -27{,}0$ kcal

(a) (i) Deoarece reacția este exotermă, creșterea temperaturii va favoriza o concentrație mai mare de NO și O_2 la echilibru.
(ii) Creșterea NO va favoriza o creștere a concentrației de NO_2 și o descreștere a concentrației de O_2 la echilibru.
(b) (i) Valoarea numerică a lui K variază cu temperatura; deoarece creșterea temperaturii favorizează reactanții, valoarea lui K trebuie să scadă.
(ii) Creșterea concentrației de NO favorizează reacția directă dar nu modifică valoarea numerică a lui K la o temperatură dată.
(c) (i) Creșterea temperaturii mărește viteza de formare a NO_2.
(ii) Creșterea concentrației de NO mărește viteza de formare a NO_2.

Problema 17

Se dă

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$$

La 450°C, $K = 50{,}0$ pentru această reacție. Calculați constanta de echilibru la 450°C, dacă reacția se scrie invers:

$$2\ HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$$

Răspuns

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = 50{,}0 \text{ (reacția directă)}$$

$$K = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{1}{50{,}0} = 0{,}0200 \text{ (reacția inversă)}$$

Problema 18

Scrieți expresia constantei de echilibru pentru următoarele reacții:

(a) $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$
(b) $CO(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + NO(g)$
(c) $Zn(s) + 2\ Ag^+(aq) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2\ Ag(s)$
(d) $PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\ I^-(aq)$
(e) $CN^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCN(aq) + OH^-(aq)$

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

(a) $K = \dfrac{[NH_3]^2}{[N_2]\,[H_2]^3}$

(b) $K = \dfrac{[CO_2]\,[NO]}{[NO_2]\,[CO]}$

(c) $K = \dfrac{[Zn^{2+}]}{[Ag^+]^2}$

(d) $K = [Pb^{2+}][I^-]^2$

(e) $K = \dfrac{[HCN]\,[OH^-]}{[CN^-]}$

Problema 19

Reacția gazului de apă

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

s-a efectuat la 900°C, cu următoarele rezultate:

Numărul experienței	Presiunea parțială la echilibru, în atm.			
	CO	H_2O	CO_2	H_2
1	0,352	0,352	0,648	0,148
2	0,266	0,266	0,234	0,234
3	0,186	0,686	0,314	0,314

(a) Scrieți expresia legii echilibrului.
(b) Verificați că expresia de la punctul (a) este constantă, folosind valorile date. Vezi și problema 20.

Răspuns

(a) $K = \dfrac{[P_{CO}]\,[P_{H_2O}]}{[P_{CO_2}]\,[P_{H_2}]}$

(b) Experiența 1: $K = 1{,}291$
Experiența 2: $K = 1{,}290$
Experiența 3: $K = 1{,}293$
Toate cifrele semnificatve, concordante cu datele, sînt egale cu 1,29.

Problema 20

În reacția

$$2\ HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$$

Scanned with OKEN Scanner

la 448°C, presiunile parțiale ale gazelor la echilibru sînt următoarele:

presiunea parțială a HI $= 4{,}0 \times 10^{-3}$ atm
presiunea parțială a $H_2 = 7{,}5 \times 10^{-3}$ atm
presiunea parțială a $I_2 = 4{,}3 \times 10^{-5}$ atm

Dacă se folosesc presiunile corespunzătoare în expresia echilibrului se obține o constantă. Care este valoarea acestei constante în reacția de mai sus?

Răspuns

$$K = \frac{(7{,}5 \times 10^{-3})\,(4{,}3 \times 10^{-5})}{(4{,}0 \times 10^{-3})^2} = 0{,}020 = 2{,}0 \times 10^{-2}$$

Problema 21

Se amestecă reactanții A și B, fiecare într-o concentrație de 0,80 moli/litru. Ei reacționează lent formînd C și D:

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

După ce s-a atins echilibrul, se măsoară concentrația de C și se găsește 0,60 moli/litru. Calculați valoarea constantei de echilibru.

Răspuns

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

$[C] = 0{,}60$ moli/litru $= [D]$

$[A] = 0{,}80 - 0{,}60 = 0{,}20$ moli/litru

$[B] = 0{,}80 - 0{,}60 = 0{,}20$ moli/litru

$$K = \frac{[0{,}60]\,[0{,}60]}{[0{,}20]\,[0{,}20]} = 9{,}0$$

Problema 22

Se dă

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

La o temperatură dată, ce efect ar avea adăugarea de mai mult $CaCO_3$ asupra concentrației de CO_2 în spațiul de deasupra fazei solide? Explicați răspunsul.

Răspuns

Nici un efect. K al acestei reacții depinde doar de concentrația de CO_2 atît timp cît temperatura nu se modifică și atît timp cît sînt prezenți atît $CaCO_3$, cît și CaO. K nu depinde de cantitatea de solid prezentă.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 23

Mai jos se dau constantele de echilibru pentru mai multe sisteme. În care caz, reacția, așa cum este scrisă, decurge mai complet?

Reacția	K
(a) $CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$	$1{,}8 \times 10^{-5}$
(b) $CdS(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$	$7{,}1 \times 10^{-28}$
(c) $H^+(aq) + HS^-(aq) \rightleftharpoons H_2S(aq)$	1×10^{7}

Răspuns

Doar în reacția (c), K este mai mare ca 1 și deci, în această reacție, transformarea este cea mai avansată. O valoarea atît de mare a lui K indică o concentrație considerabilă la echilibru a produșilor de reacție, în comparație cu reactanții. Toate celelalte valori date ale lui K arată că, la echilibru, concentrațiile produșilor de reacție sînt mult mai mici decît concentrațiile reactanților.

Problema 24

Scrieți expresia produsului de solubilitate pentru fiecare din următoarele reacții:

(a) $BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$

(b) $Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$

(c) $Ca_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3Ca^{2+}(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq)$

Răspuns

(a) $K_s = [Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}]$

(b) $K_s = [Zn^{2+}]\,[OH^-]^2$

(c) $K_s = [Ca^{2+}]^3\,[PO_4^{3-}]^2$

Problema 25

Scrieți expresia produsului de solubilitate pentru fiecare din următoarele substanțe în apă:

(a) carbonat de calciu

(b) sulfură de argint

(c) hidroxid de aluminiu

Răspuns

(a) $K_s = [Ca^{2+}]\,[CO_3^{2-}]$

(b) $K_s = [Ag^+]^2\,[S^{2-}]$

(c) $K_s = [Al^{3+}]\,[OH^-]^3$

Scanned with OKEN Scanner

Problema 26

Experimental s-a stabilit că 0,0059 g de $SrCO_3$ se dizolvă într-un litru de apă la 25°C. Care este valoarea K_s a $SrCO_3$?

Răspuns

$$SrCO_3(s) \rightleftharpoons Sr^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

La fiecare mol dizolvat se formează un mol de ioni Sr^{2+} și un mol de ioni CO_3^{2-}.

$$\text{Moli de } SrCO_3(s) \text{ dizolvat} = \frac{0{,}0059 \text{ g/litru}}{148 \text{ g/mol}} = 4{,}0 \times 10^{-5} \text{ moli/litru}$$

$$K_s = [Sr^{2+}][CO_3^{2-}] = (4{,}0 \times 10^{-5})^2 = 1{,}6 \times 10^{-9}$$

Problema 27

Produsul de solubilitate al AgCl este $1{,}4 \times 10^{-4}$ la 100°C. Calculați solubilitatea clorurii de argint în apă la fierbere.

Răspuns

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$$K_s = [Ag^+]\,[Cl^-]$$

dar în acest caz

$$[Ag^+] = [Cl^-]$$

$$[Ag^+]^2 = 1{,}4 \times 10^{-4}$$

$$[Ag^+] = \sqrt{1{,}4 + 10^{-4}} = 1{,}2 \times 10^{-2}\ M$$

Solubilitatea = $1{,}2 \times 10^{-2}$ M

Problema 28

Cîte miligrame de bromură de argint se dizolvă în 20 litri de apă? (Folosiți datele prezentate în Tabelul 13-6).

Răspuns

$$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq)$$

$$K_s = [Ag^+]\,[Br^-] = 5{,}0 \times 10^{-13} = 50 \times 10^{-14}$$

$$[Ag^+] = [Br^-]$$

$$[Ag^+]^2 = 50 \times 10^{-14}$$

$$[Ag^+] = 7{,}0 \times 10^{-7}\ M$$

În 20 litri se vor găsi $20 \times 7{,}0 \times 10^{-7} = 1{,}4 \times 10^{-5}$ moli de AgBr

În 20 litri se vor găsi ($1{,}4 \times 10^{-5}$ moli) (188 g/mol) = $2{,}63 \times 10^{-3}$ grame de AgBr

În 20 litri se dizolvă 2,63 mg de AgBr.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 29

Să presupunem că adăugaţi 0,002 moli de $Pb(NO_3)_2$ la 1 litru de H_2SO_4 0,001 *M*. Cînd se dizolvă azotatul de plumb, va precipita oare sulfatul de plumb?

Răspuns

$$PbSO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

$$K_s = [Pb^{2+}]\,[SO_4^{2-}] = 1{,}3 \times 10^{-8}$$

$$[Pb^{2+}] = \frac{0{,}002 \text{ moli}}{\text{litru}}$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{0{,}001 \text{ moli}}{\text{litru}}$$

Dacă se dizolvă tot $Pb(NO_3)_2$, produsul experimental al concentraţiilor ionilor este

$$(2 \times 10^{-3})(1 \times 10^{-3}) = 2 \times 10^{-6}$$

Această valoare este *mai mare* decît K_s; deci, aceste concentraţii nu pot exista; o parte din $PbSO_4(s)$ va precipita, scoţînd ionii din sistem, pînă cînd produsul real al concentraţiilor ionilor va fi egal cu K_s.

Problema 30

Să presupunem că 10 ml $AgNO_3$, 1,0 *M* (în apă distilată) sînt diluaţi la un litru cu apă de la robinet. În cazul în care concentraţia de clorură din apa de la robinet este de circa 10^{-5} *M*, se va forma un precipitat?

Răspuns

$$K_s = [Ag^+]\,[Cl^-] = 1{,}7 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+] = \frac{(0{,}010 \text{ litri})\,(1{,}0 \text{ mol/litru})}{1{,}0 \text{ litru}} = 0{,}010\ M$$

$$[Cl^-] = 10^{-5}\ M$$

Produsul experimental al concentraţiilor: $[Ag^+]\,[Cl^-] = (10^{-2})\,(10^{-5}) = 10^{-7}$. Această valoare depăşeşte $K_s = 1{,}7 \times 10^{-10}$. Prin urmare, se va forma un precipitat.

Problema 31

În experienţa descrisă în problema 30 *nu* se va forma un precipitat dacă se foloseşte apă distilată în laborator. Care este concentraţia maximă de clorură care poate fi prezentă în apă?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Se va forma un precipitat numai atunci cînd concentrația de clorură depășește valoarea la care produsul $[Ag^+][Cl^-]$ va fi egal cu K_s.

$$[Ag^+] = 1{,}0 \times 10^{-2}$$

$$[Cl^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = \frac{1{,}7 \times 10^{-10}}{1{,}0 \times 10^{-2}} = 1{,}7 \times 10^{-8}$$

$[Cl^-]$ nu poate fi mai mare de $1{,}7 \times 10^{-8}$ M în apa distilată.

Problema 32

Dacă se amestecă 0,5 litri de soluție 2×10^{-3} M de $AlCl_3$ și 0,5 litri de soluți 4×10^{-2} M de hidroxid de sodiu și se diluează amestecul la 10^3 litri cu apă, la temperatura camerei, se va forma oare un precipitat la echilibru? K_s al $Al(OH)_3$ este 5×10^{-33}.

Răspuns

0,5 litri soluție $AlCl_3$ 2×10^{-3} M conțin 1×10^{-3} moli de Al^{3+}.

$$[Al^{3+}] = \frac{1 \times 10^{-3}}{10^3} = 1 \times 10^{-6} \ M$$

0,5 litri soluție NaOH 4×10^{-2} M conțin 2×10^{-2} moli de OH^-.

$$[OH^-] = \frac{2 \times 10^{-2}}{10^3} = 2 \times 10^{-5} \ M$$

$$[Al^{3+}][OH^-]^3 = (1 \times 10^{-6})(2 \times 10^{-5})^3 = 8 \times 10^{-21}$$

Produsul de solubilitate al $Al(OH)_3$ este 5×10^{-33}, mult mai mic decît 8×10^{-21} și, deci, se va forma un precipitat.

Problema 33

Care din următoarele perechi de sisteme este cel mai dezordonat?

(a) Un pachet nou de cărți de joc aranjat după culori și valori.
Același pachet de cărți de joc după ce a fost amestecat.

(b) O cutie nouă de bomboane.
Bomboanele răsturnate pe jos.

(c) O căpiță de fîn.
O stivă de lemne.

Răspuns

(a) Cărțile de joc amestecate.

(b) Bomboanele răspîndite pe jos.

(c) Căpița de fîn.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 34

Stabiliți la fiecare din următoarele reacții: (i) dacă tendința spre energie minimă favorizează reactanții sau produșii de reacție, (ii) dacă tendința spre dezordine maximă favorizează reactanții sau produșii de reacție.

(a) $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(s)$ $\quad \Delta H = -1{,}4$ kcal

(b) $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$ $\quad \Delta H = +10$ kcal

(c) $CaCO_3(s) + 43 \text{ kcal} \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$

(d) $I_2(s) + 1{,}6 \text{ kcal} \rightleftharpoons I_2$ (în alcool)

(e) $4\ Fe(s) + 3\ O_2(g) \rightleftharpoons 2\ Fe_2O_3(s) + 400$ kcal

Răspuns

(a) (i) produsul de reacție
(ii) reactantul
(b) (i) reactantul
(ii) produsul de reacție
(c) (i) reactantul
(ii) produșii de reacție (din cauza dezordinei gazului)
(d) (i) reactantul
(ii) produsul de reacție (din cauza dezordinei soluției)
(e) (i) produsul de reacție
(ii) reactanții (din cauza dezordinei gazului).

Scoateți în evidență că aceste tendințe sînt opuse. Astfel, cînd un factor favorizează reactanții, celălalt factor va favoriza produșii de reacție.

Problema 35

Cînd un solid se evaporă direct (fără topire), procesul se numește **sublimare**. Evaporarea CO_2 este un exemplu uzual. Alte două substanțe care sublimează sînt FCN și ICN:

$$FCN(s) \rightleftharpoons FCN(g) \qquad \Delta H = +5{,}7 \text{ kcal}$$

$$ICN(s) \rightleftharpoons ICN(g) \qquad \Delta H = +14{,}2 \text{ kcal}$$

(a) La sublimare, tendința spre dezordine maximă, va favoriza solidul sau gazul?
(b) La sublimare, tendința spre energie minimă va favoriza solidul sau gazul?
(c) Conform răspunsului de la întrebarea (b), credeți că ICN solid va avea o presiune de vapori mai mare sau mai mică decît FCN solid la aceeași temperatură?

Răspuns

(a) Un gaz este mai dezordonat decît un solid. Dezordinea va favoriza faza gazoasă.
(b) În cursul sublimării se absoarbe căldură. Energia minimă va favoriza faza solidă.

Scanned with OKEN Scanner

(c) Deoarece ICN solid este mai favorizat de ΔH decît FCN solid, presiunea de vapori la echilibru va fi mai mică. Efectele dezordinei sînt aproximativ aceleași la presiuni egale. De fapt, presiunea de vapori a ICN solid ajunge la 760 mm doar după ce temperatura a crescut la 413K.

Problema 36

Cloroformul, $CHCl_3$, și acetona, CH_3COCH_3, sînt două lichide care se dizolvă unul în altul în orice proporții (se spune că sînt **miscibile**).

(a) Cînd se amestecă $CHCl_3$ pur cu acetonă pură, dezordinea crește sau scade?

(b) Tendința spre dezordine maximă favorizează reactanții sau produșii?

$$CHCl_3(l) + CH_3COCH_3(l) \rightleftharpoons \text{soluție } 1:1 \quad \Delta H = -495 \text{ cal}$$

(c) Ținînd seama de semnul lui ΔH de la punctul (b), tendința spre energie minimă va favoriza reactanții sau produșii?

(d) În baza răspunsurilor de la punctele (b) și (c), discutați observația experimentală că aceste două lichide sînt miscibile.

Răspuns

(a) Deoarece în soluție se amestecă două tipuri de molecule, soluția este mai dezordonată decît lichidele pure, fiecare din acestea fiind formate dintr-un singur tip de molecule.

(b) Tendința spre dezordine maximă favorizează starea mai dezordonată, soluția.

(c) $\Delta H = -495$. Semnul negativ înseamnă că se degajă căldură. Deci tendința spre energie minimă favorizează produșii.

(d) Faptul că cele două lichide se dizolvă în orice proporții este concordant cu faptul că tendințele spre dezordine maximă și energie minimă acționează în același sens, *ambele* favorizînd soluția.

ÎNTREBĂRI PROPUSE PENTRU TEST

Următoarele întrebări sînt propuse pentru o probă de control la care se permite folosirea Manualului. Ele sînt mai multe decît este necesar și de aceea trebuie efectuată o selecție.

Întrebările 1—7 se bazează pe următoarea reacție care are loc într-un vas închis, în prezența unui catalizator corespunzător:

$$SO_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) \quad \Delta H = -23 \text{ kcal/mol } SO_2$$

1. Cum este viteza reacției directe în comparație cu viteza reacției inverse la echilibru?

Răspuns: Sînt la fel.

2. Ce efect are adăugarea unei cantități suplimentare de $SO_2(g)$ după ce sistemul a ajuns la echilibru?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Adăugarea de mai mult $SO_2(g)$ distruge echilibrul existent, făcînd sistemul să se modifice; concentrația de $SO_3(g)$ este mărită, iar concentrația de $O_2(g)$ este micșorată pînă cînd se stabilește o nouă stare de echilibru.

3. Dacă se mărește presiunea sistemului, reducînd volumul (temperatura și cantitățile de gaze rămînînd constante), presiunea fiecărei componente crește. Cum se va deplasa echilibrul și ce efect ulterior va avea aceasta asupra concentrației de $SO_3(g)$? De ce?

Răspuns

Concentrația de $SO_3(g)$ va rămîne mai mare după ce s-a stabilit noul echilibru. Conform principiului lui Le Chatelier, sistemul se va modifica pentru a compensa factorul perturbant. În această situație, creșterea presiunii favorizează reacția care tinde să reducă presiunea. Există 1 1/2 volume de reactanți la un volum de produse de reacție. Formarea de mai mult $SO_3(g)$ ar avea ca efect consumarea unei părți din presiunea adăugată, dar mărește și mai mult presiunea de $SO_3(g)$.

4. Ce efect va avea creșterea temperaturii asupra acestei reacții, dacă presiunea rămîne constantă?

Răspuns

Deoarece reacția prin care se formează $SO_3(g)$ este exotermă, o creștere a temperaturii va crea un nou echilibru, cu mai mult $SO_2(g)$ și $O_2(g)$ prezenți la echilibru decît înainte.

5. Ce efect ar avea un catalizator asupra vitezei reacției directe?

Răspuns

Un catalizator mărește viteza reacției directe.

6. Ce efect ar avea un catalizator asupra vitezei reacției inverse?

Răspuns

Un catalizator mărește viteza reacției inverse.

7. Comparați concentrația la echilibru a $SO_3(g)$ fără catalizator cu concentrația la echilibru a $SO_3(g)$ în prezența catalizatorului. Explicați răspunsul.

Răspuns

Concentrațiile sînt aceleași. Prezența unui catalizator mărește viteza de reacție, dar nu modifică concentrațiile la echilibru.

8. Scrieți ecuațiile legii echilibrului ale următoarelor reacții:

(a) $CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$

(b) $4\ Al(s) + 3\ O_2(g) \rightleftharpoons 2\ Al_2O_3(s)$

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

(a) $K = \dfrac{[CO_2]\,[H_2O]^2}{[CH_4]\,[O_2]^2}$

(b) $K = \dfrac{1}{[O_2]^3}$

9. Într-o cutie se așează un număr mare de monede cu stema în sus. Cutia se închide și se scutură. Preziceți ce se va găsi cînd se va deschide cutia. Explicați.

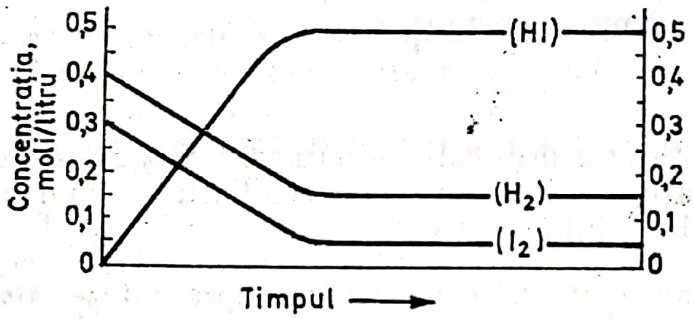
Răspuns

Cînd se deschide cutia, un mare număr de monede vor fi răsturnate. Tendința spre dezordine maximă favorizează un aranjament dezordonat și diversele ordonări au aproximativ același conținut de energie.

Întrebările 10—14 se referă la următoarea diagramă care arată cum se modifică concentrația fiecăruia dintre produșii de reacție și dintre reactanți pe măsură ce reacția:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g) + 3{,}0\ kcal$$

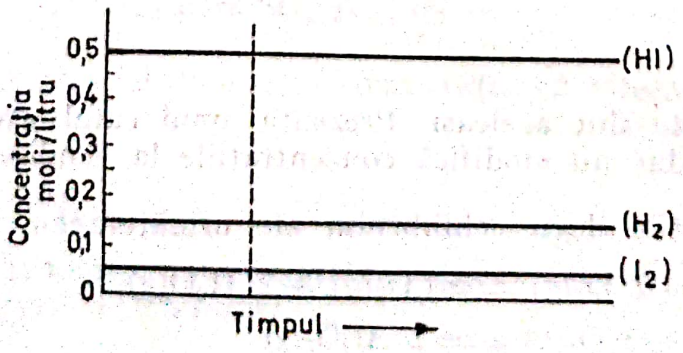
are loc pînă cînd se stabilește echilibrul final la temperatura T_1 și presiunea P_1.



Pentru fiecare din întrebările 10—12, alegeți din descrierile I—V cele care corespund cel mai bine schemei reprezentată la fiecare întrebare. În fiecare caz sistemul este inițial la echilibru, dar la timpul marcat de linia punctată, se produce o anumită modificare a condițiilor.

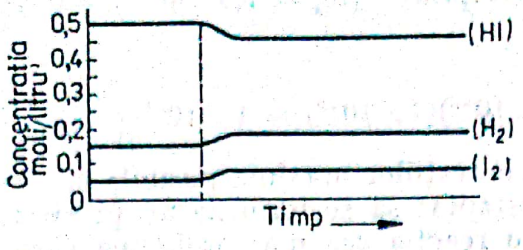
I. Temperatura se mărește la T_2, în timp ce presiunea este menținută la P_1
II. Temperatura este mărită la T_2, iar presiunea este mărită la P_2, adăugînd un gaz inert.
III. Se adaugă H_2 la sistem (T_1 și P_1 rămîn constante).
IV. Se mărește presiunea totală la P_2, adăugînd un gaz inert, în timp ce temperatura este menținută la T_1.
V. Se adaugă un catalizator la sistem, toți ceilalți factori rămînînd constanți.

10.



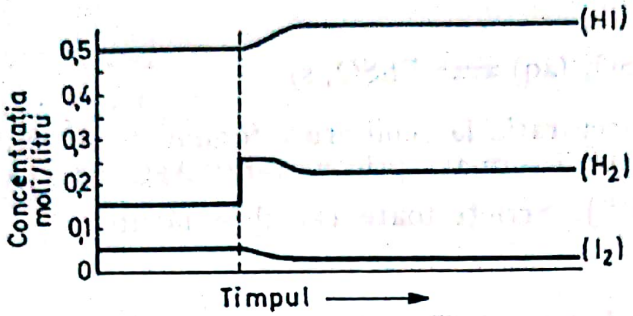
Răspuns: IV şi V.

11.



Răspuns: I şi II.

12.



Răspuns: III.

13. Care din următoarele transformări va schimba valoarea constantei de echilibru a reacţiei dintre $H_2(g)$ şi $I_2(g)$?
(1) Adăugarea de catalizator.
(2) Mărirea presiunii (temperatură constantă).
(3) Creşterea temperaturii.
(4) Mărirea concentraţiei de reactanţi.
(5) Mărirea concentraţiei de produşi de reacţie.

Răspuns: (3)

14. Calculaţi valoarea constantei de echilibru a reacţiei de la întrebarea 13. Folosiţi concentraţiile de echilibru date în prima diagramă.

Răspuns

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2]\,[I_2]} = \frac{(5\times 10^{-1})^2}{(0{,}15)(0{,}05)} = 33$$

15. Ce masă de HI(g) se formează dintr-un amestec de 0,10 moli $H_2(g)$ şi 0,20 moli $I_2(g)$? Temperatura şi presiunea sînt astfel fixate încît 20% din H_2 este transformat în HI.

Răspuns

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$$

Ecuaţia arată că H_2 şi I_2 reacţionează în raport molar 1/1.
Moli de H_2 care reacţionează = (0,10)(0,20) = 0,020
Moli de HI format = (0,020 moli H_2)(2 moli HI/1 mol H_2) = 0,040
(0,040 moli HI)(128 g/mol HI) = 5,16 g HI, aproximativ 5,2 g.

Se dau soluţii 2×10^{-3} *M* de $Pb(NO_3)_2$ şi Na_2SO_4. Determinaţi următoarele:

Scanned with OKEN Scanner

16. Credeți că atunci cînd se amestecă volume egale din cele două soluții se formează un precipitat? ($K_s = 1{,}3 \times 10^{-8}$).

Răspuns: Da

$$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = (1 \times 10^{-3})(1 \times 10^{-3}) = 1 \times 10^{-6}$$

17. Cînd produsul concentrațiilor maxime posibile ale ionilor este mai mare decît K_s este de așteptat să se formeze un precipitat. Scrieți o ecuație de echilibru pentru reacția cea mai probabilă care se produce cînd se amestecă volume egale din cele două soluții.

Răspuns

$$Pb^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons PbSO_4(s)$$

18. Care este concentrația la echilibru a ionilor de Ag^+ într-o soluție apoasă saturată de AgCl formată prin agitarea AgCl cu apă? ($K_s \sim 1 \times 10^{-10}$). Scrieți toate calculele făcute.

Răspuns

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$$1 \times 10^{-10} = [Ag^+]\,[Cl^-]$$

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{1 \times 10^{-10}}$$

$$[Ag^+] = 1 \times 10^{-5}\ M$$

19. Constanta de echilibru a reacției

$$HBrO(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + BrO^-(aq)$$

este 2×10^{-9}. Determinați $[H^+]$ într-o soluție 0,05 M de acid hipobromos, HBrO.

Răspuns

$$K = \frac{[H^+][BrO^-]}{[HBrO]} = 2 \times 10^{-9}$$

Să notăm

$$y = [H^+] = [BrO^-]$$

Deci

$$0{,}05 - y = [HBrO]$$

și

$$\frac{y^2}{0{,}05 - y} = 2 \times 10^{-9}$$

Deoarece este probabil ca y să fie mic în comparație cu 0,05, îl putem neglija.

$$y^2 = (2 \times 10^{-9})\,(5 \times 10^{-2}) = 10 \times 10^{-11}$$

$$y = (1 \times 10^{-10})^{1/2} = 1 \times 10^{-5} \text{ moli/litru}$$

care este, într-adevăr, o valoare mică în comparație cu 0,05.

Scanned with OKEN Scanner

20. Scrieți expresia produsului de solubilitate la dizolvarea fiecăruia din următoarele solide:
(1) PdS
(2) Ag_3PO_4
(3) carbonat cromic
(4) hidroxid de galiu

Răspuns

(1) $K_s = [Pd^{2+}][S^{2-}]$

(2) $K_s = [Ag^+]^3[PO_4^{3-}]$

(3) $K_s = [Cr^{3+}]^2[CO_3^{2-}]^3$

(4) $K_s = [Ga^{3+}][OH^-]^3$

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 14

SOLUȚII APOASE DE ACIZI ȘI BAZE

SCOP ȘI METODICĂ

Acest capitol continuă discutarea echilibrului, aplicat acum la clasele importante și complementare de compuși: acizi și baze. După ce se stabilește mai întîi diferența dintre electroliții tari și slabi, se trece la ionizarea apei și la rolul special al $H^+(aq)$ și $OH^-(aq)$ — totul pe baza echilibrului dinamic. Se dă, după aceea, definiția experimentală și operațională a acizilor și bazelor și se discută titrarea. Se menționează, apoi, unele aspecte mai cuprinzătoare ale comportării și definiției acizilor (teoria lui Brønsted). Acest material pregătește terenul pentru tratarea tăriei acizilor, în care folosim constanta de echilibru ca o măsură cantitativă. După ce a parcurs acest capitol, un elev va fi capabil să calculeze pe $H^+(aq)$ din valoarea dată a $OH^-(aq)$ și invers și să rezolve probleme implicînd relații între K_a, concentrațiile ionilor de hidrogen și concentrațiile de acid.

REZUMAT

Se exemplifică și se compară definițiile operaționale și cele noționale (14—1).

Cele patru proprietăți caracteristice ale acizilor date în paragraful 14—1 sînt corelate cu formarea de ioni $H^+(aq)$. Sînt enumerate proprietățile care diferențiază bazele și explicate prin reacția cu H^+. Acest punct de vedere se numește definiția Arrhenius (14—2).

Apa este prezentată ca fiind un electrolit slab și se introduce produsu ionic, K_w (14—3).

Studiul echilibrului ionic al apei și cum este el deplasat prin adaosul de solviți care formează ioni, evidențiază rolul H^+ și al OH^- (14—4).

Folosind reacția dintre H^+ și OH^-, se extind calculele de echilibru la reacțiile acid-bază sau titrări (14—5).

Definiția Brønsted-Lowry a acizilor, ca o competiție pentru protoni, oferă o generalizare mai largă (14—6) și conduce la un mod de exprimare a tăriei acizilor (14—7). K_a este definit ca o măsură a tăriei relative.

Se descrie o metodă experimentală pentru determinarea lui K_a și se folosește pentru a ilustra calculele tipice (14—8, 14—9).

Se discută pe scurt tendința proprietăților acide sau bazice ale elementelor din perioada a treia (14—10).

Capitolul se încheie cu o recapitulare (14—11).

Scanned with OKEN Scanner

NOȚIUNI NOI

1. Definirea unui grup de substanțe chimice prin proprietățile unui ion comun tuturor acestor compuși: acizii ca sursă de $H^+(aq)$.
2. Diferențele și avantajele definițiilor noționale și operaționale.
3. Modificările de concentrații în cursul neutralizării: titrarea.
4. Tăria acizilor și bazelor.

PROGRAM ȘI MATERIALE AJUTĂTOARE

Timp sugerat — 10 zile

Paragraful din text	Tema și alte lucrări	Exerciții	Probleme		
			Ușoare	Medii	Grele
14-1	Definițiile operaționale ale acizilor și bazelor		1	2, 3	
14-2	Definițiile Arrhenius ale acizilor și bazelor			4	
14-3	Reacția de neutralizare Exp. 31. Căldura reacției acid-bază Demonstrația 32. Conductibilitatea electrică a acizilor și bazelor Demonstrația 33. Titrarea	1, 2	5	6	
14-4	Raportul special dintre H^+ și OH^- Exp. 32. Titrarea acid-bază	3—5	7		8
14-5	Titrări acid-bază	6, 7		9, 11—15	10
14-6	Definiția Brønsted-Lowry a acizilor și bazelor	8			
14-7	Tăriile acizilor și bazelor	9, 10	16, 17, 19	18, 20, 21	22
14-8	Determinarea experimentală a lui K_a Exp. 33. Determinarea lui $[H^+]$ folosind indicatori			23, 27	24, 25
14-9	Calculul concentrațiilor de H_3O^+			26	
14-10	Proprietățile acide și bazice ale elementelor din perioada a treia			28	29
14-11	Recapitulare				

TRATARE

14—1. Definițiile operaționale ale acizilor și bazelor

Trebuie descris un procedeu folosit la diferențierea acizilor de alte substanțe chimice. Folosiți dispozitivul descris în Demonstrația 19 sau recapitulați rezultatele Demonstrației 21. Arătați că există numeroase dovezi pentru conductibilitatea acizilor (și a bazelor), o proprietate caracteristică

Scanned with OKEN Scanner

tuturor soluțiilor ionice; ea demonstrează prezența ionilor, dar nu identifică acizi sau baze. Prezența ionilor este doar un aspect al definiției. *Soluțiile de acizi conțin ioni.*

Puteți arăta punerea în libertate a hidrogenului printr-o experiență rapidă. Împreună cu faptul enunțat (dar nu și dovedit) că s-a observat că acizii conțin hidrogen, această experiență ajută să se tragă concluzia că hidrogenul (sau ionul său) este caracteristic tuturor acizilor.

Testul cu hîrtia de turnesol este ușor de prezentat, însă modificarea de culoare este rezultatul unei transformări chimice într-un compus a cărui structură este prea complexă pentru a fi prezentată acum. În plus, testul nu dă nici o indicație directă asupra naturii soluției acide. Prezentați-l ca un test rapid și ușor pentru acizi.

Gustul tipic al acizilor poate fi identificat în oțet (acid acetic) și în laptele acru (acid lactic). Această afirmație despre gustul acizilor permite să se facă pe scurt o serie de observații despre precauțiile care trebuie luate în laborator. Insistați asupra faptului că gustarea sau uneori chiar mirosirea substanțelor necunoscute *nu* trebuie făcută de amatori. Profesioniștii folosesc aceste teste cu maximum de precauție.

Scoateți în evidență că această clasificare, pe baze operaționale, este exact ceea ce face copilul în analogia din Capitolul 1. Remarcați că analogia duce la un *postulat* care stabilește că putem identifica un acid prin capacitatea sa de a pune în libertate protoni. Aceasta este o definiție noțională. O mare parte din testele postulatului a fost efectuată, iar rezultatele luate în ansamblu demonstrează utilitatea descrierii unui acid prin acest postulat.

Aceeași metodă se aplică și la baze și totul va decurge mai ușor odată ce ideea descrierii și definirii unei clase chimice prin proprietățile sale a fost bine implantată în mintea copilului.

Se poate pune o întrebare: „De ce nu se formează acizi prin reacția cu apa — așa cum Na_2CO_3 și NH_3 formează baze?". În realitate asemenea reacții există; SO_2 și CO_2 sînt exemple de compuși care formează acizi. Cel mai bine este să se amîne formarea de H^+ (aq) pînă la paragraful 14—6. Nu este nevoie să trecem la discutarea oxizilor acizi și bazici ca atare. Acest lucru ar necesita mai multe cunoștințe de chimie decît cele pe care le-a căpătat elevul pînă acum.

Puteți aprecia că este util să completați cele două tipuri de definiții, operațională și noțională, printr-un exemplu din afara chimiei. Această analogie nu este în Manual.

Comparați următoarea pereche de definiții:

(1) O „vedetă" este un sportiv care marchează un număr neobișnuit de mare de puncte sau care, prin acțiuni defensive judicioase, contribuie în mod repetat și avantajos la buna comportare a echipei sale.

(2) O „vedetă" este un sportiv cu o capacitate musculară neobișnuită.

Prima definiție este „operațională". Ea stabilește, în mod explicit, criteriile de decizie prin care un sportiv este definit ca o „vedetă". Un asemenea sportiv este cel care „marchează cu regularitate un număr neobișnuit de mare de puncte" sau care „prin acțiuni defensive judicioase contribuie în mod repetat și...". Pentru a decide dacă un sportiv este o „vedetă" se numără punctele marcate de el sau jocurile defensive deosebite pe care le-a făcut.

Scanned with OKEN Scanner

Cea de a doua definiție poate fi numită o „definiție noțională". Ea oferă o explicație *de ce* atletul are un succes deosebit în sportul pe care îl practică. Este un pas mai departe față de lucrurile arătate pe tabela de marcaj.

Prima definiție nu dă nici o explicație de ce un sportiv este o „vedetă", iar un alt sportiv nu este. Valoarea definiției este latura practică, utilizabilă și precis corectă. Nu are importanță cît de neîndemînatec este un jucător de baschet; dacă el marchează 30 de puncte în fiecare meci, își asigură o cantitate apreciabilă de aclamații ale publicului.

Valoarea celei de a doua definiții (noționale) este aceea că ea conține mai multe informații despre „starea de vedetă". Dacă definiția este corectă, ea are o semnificație mai adîncă. Poate ajuta în mai multă măsură pe antrenorul de baschet să dezvolte condiția fizică optimă a echipei sale. Îi permite să *prezică* talentul atletic, chiar înainte de primul meci.

Revenind la cele două definiții ale unui acid, prima definiție, operațională, furnizează indicații clare asupra modului în care decidem dacă o substanță este un acid. O dizolvăm în apă și observăm dacă manifestă anumite proprietăți. Cea de a doua definiție (noțională) are totuși o semnificație mai adîncă, deoarece include și cunoștințele noastre asupra cauzelor pentru care un acid manifestă aceste proprietăți particulare. Ea furnizează o bază pentru găsirea asemănărilor ascunse dintre reacțiile acid-bază în apă și alte reacții în alți solvenți. Fiecare tip de definiție are meritele sale; nici una nu este însă *definiția generală*.

14—2. Definițiile Arrhenius ale acizilor și bazelor

Conform acestei definiții, acizii într-o soluție apoasă pot pune în libertate H^+, iar bazele pot forma OH^-. Folosiți acest paragraf pentru a dezvolta trei idei:

(a) Un electrolit „tare" nu este obligatoriu o soluție concentrată.

(b) H^+ este implicat în acțiunea acizilor.

(c) Expresia echilibrului este aplicabilă la acizi. Punctele (b) și (c) vor fi tratate mai departe în paragrafele următoare (14—4 și 14—7).

Elevul va crede, dacă nu are nici o altă idee despre acizi, că ei sînt materiale corozive, capabile de a distruge aproape orice. Pentru a înțelege paragrafele care urmează, el trebuie să folosească expresia, bine definită de echilibru, a tăriei. Trebuie să infiltrați ideea că această „tărie" nu este o problemă de concentrație (pe care de fapt nu o discutăm acum), ci este legată de tendința ionilor de a exista la echilibru. Pentru acizi, aceasta înseamnă tendința de a pune în libertate $H^+(aq)$. Este important pentru elevi să înțeleagă că *toți ionii de hidrogen sînt la fel. Nu* există tipuri slabe sau tari de $H^+(aq)$. „Tare" înseamnă mai curînd că acidul furnizează în esență pe toți $H^+(aq)$ pe care îi poate pune potențial în libertate. „Tare" și „slab" sînt denumiri calitative ale aceleiași indicații conținută în K_a, referindu-se la valorile sale extreme.

Constanta de echilibru a formării ionilor, punînd în libertate $H^+(aq)$, este corelată cu numărul relativ de ioni formați dintr-o cantitate dată de acid nedisociat. O valoare mare a lui K înseamnă că acidul formează o fracțiune mare de ioni; este un acid „tare". În cazul acizilor „slabi", feno-

Scanned with OKEN Scanner

menul este invers. Mai departe, în paragraful 14—7, simbolul K_a va deveni cantitativ și vom avea la dispoziție o scară numerică.

Se ajunge și la natura acestui $H^+(aq)$, atît de important. Un răspuns exact nu există. Un aspect al dificultății problemei poate fi ilustrat folosind HCl. Acest compus gazos se dizolvă ușor în apă la 25°C:

$$HCl(g) \rightleftharpoons H^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad t = 25°C$$

Molecula de HCl este stabilă; ea trebuie încălzită la cîteva mii de grade pentru ca atomii să se scindeze. Chiar și atunci se obțin atomi neutri și sînt necesare temperaturi și mai mari pentru a obține ioni gazoși.

$$HCl(g) \rightleftharpoons H(g) + Cl(g) \qquad t = \text{foarte ridicată}$$

Temperatura ridicată necesară pentru a scinda cei doi atomi ai unei molecule de HCl arată că această moleculă este foarte stabilă. Totodată, putem explica solubilitatea HCl în apă spunînd că $H^+(aq)$ și $Cl^-(aq)$ trebuie să fie și ei foarte stabili. Apa trebuie să interacționeze puternic cu acești ioni.

Acesta este motivul pentru care am notat acești ioni apoși cu simbolul (aq), pentru a reaminti că ionii interacționează puternic cu solventul. Simbolul (aq) este într-adins vag, deoarece, în majoritatea cazurilor, chimiștii nu sînt siguri de numărul sau aranjamentul moleculelor de apă în jurul unui ion dat. Mulți chimiști sugerează că protonul se leagă el însuși puternic de o moleculă de apă formînd o nouă specie moleculară, $H_3^+O(aq)$, numită *ion de hidroniu*.

Observați că cei trei atomi de hidrogen sînt reprezentați ca fiind echivalenți. Apare aici o plăcută similitudine cu formarea bine cunoscutului ion de amoniu, NH_4^+, cu cei patru atomi de hidrogen echivalenți:

$$H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+(aq)$$

$$NH_3(aq) + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+(aq)$$

Totuși, alți chimiști cred că există probabil mai multe aranjamente ale moleculelor de apă în jurul protonului. În afară de H_3^+O, mai pot exista și molecule cum sînt $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$, $H_9O_4^+$ etc.

Din păcate, datele experimentale nu pot da un răspuns clar privind natura lui $H^+(aq)$. Vezi paragraful *Discutarea principiilor de bază*, p. 420, pentru unele detalii. Totuși, elevului i se pot prezenta aceste lucruri. Există mai multe molecule de apă îngrămădite în jurul ionului. Acestea sînt puternic menținute și se deplasează odată cu ionul — ele fac cu adevărat parte din ion. O moleculă individuală de apă nu este atașată indefinit de un anumit ion. Se produc unele „schimbări de parteneri" provocate de ciocniri, însă ionul M^+ este constant înconjurat de molecule de apă. Un motiv al lipsei unui rezultat clar este că speciile de $H^+(aq)$ se modifică cu temperatura și cu celelalte condiții care influențează interacțiunea dintre oxigen și proton. Această interacțiune se numește legătură de hidrogen. Ea a fost tratată în Capitolul 10 și va fi reluată în Capitolul 17.

Scanned with OKEN Scanner

14 –3. Reacţia de neutralizare

Urmează

Exp. 3 CĂLDURA REACŢIILOR ACID—BAZĂ

Urmează

Demonstraţia 32 CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ A ACIZILOR ŞI BAZELOR

Urmează

Demonstraţia 33 TITRAREA

14 –4. Raportul special dintre H^+ (aq) şi OH^- (aq)

Reacţia lui $H^+(aq)$ şi $OH^-(aq)$, care are loc frecvent, se foloseşte pentru a defini pe K_w, produsul ionic al apei. Faceţi să rezulte similitudinea cu produsul ionilor din problemele de solubilitate. K_w va fi folosit foarte mult în restul capitolului. Cea de a doua parte a acestei paragraf este destinată pregătirii elevilor pentru calcule de titrare. Asiguraţi-vă că ei au înţeles raportul invers. Pe măsură ce creşte $[H^+]$, scade $[OH^-]$. Produsul $[H^+][OH^-]$ este egal cu K_w.

Un al doilea scop pe care ni l-am propus în aceste paragrafe este de a-l face pe elev să înţeleagă cînd trebuie să neglijeze proveniența unui anumit ion. Tabelul 14-2 din Manual, p. 276, arată care este procedeul. Se va înţelege mai bine dacă luăm un exemplu numeric. În primul rînd din tabel apar valorile $10^{-1}M + 10^{-7}M$. Scrise desfăşurat, ele devin 0,1 + 0,0000001, ceea ce este egal cu 0,1000001. În această formă este uşor de văzut că ultima cifră nu este foarte semnificativă.

Urmează

Exp. 32 TITRAREA ACID—BAZĂ

14 –5. Titrări acid-bază

Pînă acum elevul a fost pregătit pentru a înţelege ceea ce urmează în restul capitolului. El a aplicat noţiunile de echilibru la sistemul acid-bază şi şi-a dezvoltat o reprezentare mai clară a ionilor hidrataţi. Totuşi, pînă acum el nu a considerat ceea ce se întîmplă cu un acid şi cu o bază în aceeaşi solu-

Scanned with OKEN Scanner

ție. Acest lucru i se prezintă acum sub forma unor serii de calcule ale $[H^+]$ și $[OH^-]$. Esențialul este de a insista asupra schimbării rapide care se produce în vecinătatea punctului de echivalență molară și de a explica de ce indicatorii semnalizează punctul final în Experiența 32.

Am tratat *p*H-ul destul de superficial, deoarece folosirea lui limitată nu merită efortul necesar pentru a preda procedeele de calcul cu logaritmi. Dacă elevii știu, totuși, să lucreze cu logaritmi, puteți prezenta metoda *p*H-ului. De fapt, aciditatea poate fi ușor exprimată prin unități de concentrație și, la drept vorbind, această metodă este mai simplă. De asemenea, ea se leagă mai bine cu diversele calcule de echilibru pe care elevul trebuie să le facă.

14—6. Definițiile Brønsted-Lowry ale acizilor și bazelor

Această a doua definiție noțională se introduce pentru trei motive.

(a) Ea oferă o definiție mai cuprinzătoare și permite să se înțeleagă proprietățile acide ale unor substanțe de tipul $CO_2(aq)$ sau $SO_2(aq)$.

(b) Îl face pe elev să se confrunte cu o a doua serie de definiții și îl face să înțeleagă că nu este necesar un răspuns unic pentru un grup de fapte experimentale. Există cel puțin încă două seturi de definiții. Vezi paragraful *Discutarea principiilor de bază*.

(c) Furnizează punctul de referință al scării de aciditate.

Ideea transferului de protoni poate fi comparată cu o serie de competiții individuale de forță. Oricare din elevi este mai puternic în comparație cu un copil de 3-4 ani. Oricare elev va părea slab față de un jucător profesionist de fotbal. Protonul este transferat pe baza unor asemenea „competiții de forță" între diverși compuși chimici.

Asigurați-vă că elevul a înțeles schimbul de protoni și rezultatul obligatoriu, formarea unui nou acid și a unei noi baze. Un mod mai puțin sofisticat de a exprima acest lucru este de a spune că, dacă o substanță are un proton și îl cedează (acționează ca un acid), protonul poate fi iarăși preluat (noul compus format acționează ca o bază).

Notația HB a unui acid a fost aleasă pentru a arăta baza conținută în acid.

$$HB \rightleftharpoons H^+ + B^-$$

Ca la orice echilibru, în această unică ecuație sînt de fapt implicate două reacții opuse.

În acest paragraf se discută și ideea importantă că *apa* reacționează ca *un acid* sau ca *o bază*! Elevul poate pretinde că apa confirmă doar una din proprietățile definiției date în paragraful 14-1. Apa conține hidrogen, dar și zahărul, benzenul și gazul natural conțin hidrogen. Trebuie prezentate următoarele argumente: (1) În apa lichidă sînt prezenți ioni; ea conduce curentul, deși foarte slab. (2) În apa lichidă pură putem detecta prezența ionilor $H^+(aq)$ și $OH^-(aq)$, pe care nu-i putem observa la celelalte substanțe menționate mai sus. Pentru a produce acești ioni, moleculele de apă trebuie să fi pus în libertate protoni, acționînd ca un acid. (3) Există dovezi că protonul este hidratat; adică molecula de apă trebuie să fie capabilă să accepte un proton — acționează ca o bază.

Scanned with OKEN Scanner

14–7. Tăriile acizilor și bazelor

Se introduce formal constanta de disociere a acizilor, K_a. Ea rezultă direct din echilibrul implicat, plus includerea în constantă a concentrației apei, de fapt nemodificată. Trebuie dezvoltată capacitatea de a utiliza Tabelul 14-4. Arătați elevului ceea ce înseamnă o sursă de informații care să-l ajute să răspundă la noi întrebări. Dacă învață cum să folosească această sursă de informații, nu mai este nevoie să învețe răspunsul la fiecare întrebare în parte.

14–8. Determinarea experimentală a lui K_a

Urmează

Exp. 33 DETERMINAREA $[H^+]$ FOLOSIND INDICATORI

14–9. Calculul concentrațiilor de H_3O^+

Paragraful anterior menționează utilizarea indicatorilor și este util pentru punctul IVc din Experiența 33. Nu sînt noțiuni noi. Ideile despre echilibru din Capitolul 13 se aplică la cedarea protonului.

În acest paragraf se indică noi aplicații ale lui K_a. Se folosește și ideea aproximării concentrației sau neglijării contribuțiilor foarte mici.

14–10. Proprietățile acide și bazice ale elementelor din perioada a treia

Comportarea bazică a hidroxizilor poate fi tratată fie prin ruperea unei legături M—O, fie prin adiția unui H^+ la o grupă —OH atașată de metal. De exemplu, putem scrie

$$AlOH^{2+}(aq) + H^+(aq) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + OH^-(aq) + H^+(aq) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + H_2O$$

sau

$$AlOH^{2+}(aq) + H^+(aq) \longrightarrow AlOH_2^{3+}(aq) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + H_2O$$

Cele două ecuații sugerează o diferență a mecanismului real prin care se desfășoară procesele. În momentul de față, metodele noastre experimentale nu vor putea diferenția cele două mecanisme. Așadar, nu este cazul să discutați prea mult modul în care se formează ionul hidratat.

Deși nu putem certifica în mod sigur vreo diferență între ionii de $Al^{3+}(aq)$ formați prin diferitele mecanisme, putem reține că *o moleculă de apă legată de un ion de tipul Al^{3+} este polarizată sau are o configurație electronică diferită și deci o energie de legătură diferită față de o moleculă de apă din solvent.* Cîmpul

Scanned with OKEN Scanner

puternic pozitiv al cationului metalic deplasează electronii legăturii O—H favorizînd comportarea ca acid. Pe de altă parte, cîmpul slab rezultînd din sarcina redusă și dimensiunea mare a cationului, produce o legătură slabă metal-oxigen, ușurînd fie pierderea unui OH^- sau adiția unui H^+ la grupa OH legată. Acestea sînt cazurile limită tratate în Manual. Substanțele amfionice au o comportare medie între cazurile limită și pot funcționa fie ca acid, fie ca bază.

14—11. Recapitulare

MATERIAL SUPLIMENTAR

Cărți

C.A. Van der Werf, ACIDS, BASES AND THE CHEMISTRY OF THE COVALENT BOND (*Acizi, baze și chimia legăturii covalente*), Reinhold, New York (1961), p. 11—37a.

DISCUTAREA PRINCIPIILOR DE BAZĂ

În discuția care urmează sînt tratate trei probleme principale:

Definițiile acizilor și bazelor

Tăriile acizilor și bazelor — constantele de ionizare ale acizilor

Natura lui $H^+(aq)$

DEFINIȚIILE ACIZILOR ȘI BAZELOR

V-a întrebat pînă acum un elev „Care este definiția *corectă* a unui acid?" Dacă încă nu, aveți răbdare; vă vor întreba. Noțiunile operaționale ale acizilor și bazelor provin de la alchimiști. Multe din criteriile operaționale descrise în Manual erau menționate de Robert Boyle în perioada de înflorire a teoriei flogisticului. Poate ar părea curios ca o noțiune atît de veche, atît de uzuală și atît de utilă să fie chinuită de cel puțin patru serii separate de definiții ale unui acid. Firește că este legitim să ne punem întrebarea dacă există o definiție a unui acid considerată ca fiind *cea mai bună*.

O serie de chimiști reputați s-au referit în scrierile lor la definiția *reală* a unui acid. Oamenii de știință ceva mai introspectivi, inclusiv cei care au creat unele din teoriile actuale, au avut grijă să evite enunțarea unei asemenea păreri și au plasat diversele sisteme la locul potrivit ca fiind *complemente noționale* folosite pentru a descrie rezultatele experimentale. Din acest punct de vedere putem avea (și avem) o serie de definiții ale acizilor și bazelor. Pare logic să considerăm ca fiind „cea mai bună" acea definiție care interpretează faptele experimentale corect în modul *cel mai simplu* și *cel mai compatibil*. Veți remarca imediat că această afirmație conține în sine un „factor fals". Definirea unei scheme ca fiind cea mai simplă este o chestiune de părere; de aceea savanții pot fi tot atît de subiectivi în părerile lor asupra acestui subiect ca și în multe alte domenii ale chimiei. Mulți chimiști acceptă totuși

Scanned with OKEN Scanner

că diferitele sisteme pot fi aranjate în ordinea creşterii generalizării de aplicare. În această privinţă vrem să considerăm o serie de scheme diferite. Pentru elevi, vom considera doar primele două grupe de definiţii, Arrhenius şi Brønsted-Lowry, deoarece lucrăm în primul rînd cu soluţii apoase. Dacă am lucra însă cu solvenţi aprotici sau cu săruri topite, am găsi că şi alte sisteme, aşa cum sînt teoria lui Lewis sau teoria sistemului de solvenţi, sînt mai potrivite. Alegerea depinde de problema experimentală care trebuie rezolvată. Să fim dogmatici; nu există nici un set *corect* de definiţii ale acizilor şi bazelor. Diversele scheme sînt definite în paragrafele care urmează. Diferitele experienţe sînt cel mai bine tratate în funcţie de oricare definiţie care pare să fie cea mai simplă.

Definiţiile Arrhenius

Definiţiile Arrhenius sînt aplicabile în soluţie apoasă; ele constituie una din cele mai vechi, mai restrictive şi probabil mai simple definiţii. Ele merită să fie scoase în evidenţă datorită importanţei speciale a chimiei soluţiilor apoase pe această planetă.

Acid: O entitate chimică în soluţie apoasă, care formează un ion hidratat de hidrogen, $H^+(aq)$, de exemplu, HCl, HSO_4^-, H_2SO_4, HNO_3, CH_3COOH.

Bază: O entitate chimică în soluţie apoasă, care formează un ion hidratat de hidroxii, $OH^-(aq)$, de exemplu, NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$, $[(CH_3)_4N]OH$ (hidroxid de tetrametilamoniu).

Sare: O substanţă, alta decît apa, rezultînd din neutralizarea unui acid cu o bază. Sărurile au mai fost definite şi ca substanţele, altele decît compuşii care formează $H^+(aq)$ sau $OH^-(aq)$, care cristalizează într-o reţea ionică, de exemplu, NaCl, K_2SO_4, $Ba(NO_3)_2$, K_3PO_4.

Neutralizare: Reacţia unui acid şi a unei baze în apă, formînd o sare şi apă *(toţi ionii sînt hidrataţi):*

$$Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \rightleftharpoons \underbrace{Na^+ + Cl^-}_{\text{ioni ai sării}} + HOH$$

$$Ba^{2+} + 2\,OH^- + 2\,H^+ + 2\,NO_3^- \rightleftharpoons \underbrace{Ba^{2+} + 2\,NO_3^-}_{\text{ioni ai sării}} + 2\,HOH$$

Hidroliză: O reacţie între un compus şi apa în care moleculele de apă sînt scindate pentru a forma $OH^-(aq)$ sau $H^+(aq)$, celălalt ion combinîndu-se cu compusul

$$AlCl_3(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons Al(OH)^{2+}(aq) + H^+(aq) + 3\ Cl^-(aq)$$

$$AsCl_3(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3AsO_3(aq) + 3\ H^+(aq) + 3\ Cl^-(aq)$$

$$H_3AsO_3(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + H_2AsO_3^-(aq)$$

Comentarii: Definiţiile de mai sus sînt simple şi vă sînt, în general, familiare. Cu excepţia definiţiei hidrolizei, ele sînt prezentate în Manual şi vor fi folosite ca *puncte de referinţă* în considerarea grupurilor următoare de definiţii. Constantele de echilibru descrise mai departe sînt aplicabile şi aici.

Scanned with OKEN Scanner

Definițiile Brønsted-Lowry

Ele sînt aplicabile în toți solvenții care pot ceda sau accepta un proton. Această teorie este mai cuprinzătoare decît teoria lui Arrhenius prin faptul că ia în considerare reacțiile în $NH_3(l)$, CH_3OH, CH_3COOH și mulți alți solvenți protici, *cît și apa*. Apa, *solventul* din teoria lui Arrhenius, este acum doar unul din mulții solvenți care pot fi folosiți în sistemul Brønsted-Lowry.

Acid: O substanță care *cedează (donează) un proton* unei alte specii (acceptor). Acidul poate fi o moleculă neutră,

$$HCl(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$$HCl(g) + NH_3(l) \rightleftharpoons NH_4^+(NH_3 l) + Cl^-(NH_3 l)$$

un anion

$$HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

sau un cation

$$H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons 2\ H_2O$$

Bază: O substanță care poate accepta un proton de la un acid Brønsted-Lowry. De exemplu, H_2O și OH^- care se găsesc în partea din stînga în ecuațiile care ilustrează acizii, funcționează ca baze. Se mai pot cita și alte exemple:

$$\underset{\text{anion bazic}}{CN^-(aq)} + HOH(l) \rightleftharpoons HCN(aq) + OH^-(aq)$$

$$HCl(g) + \underset{\text{bază neutră}}{H_2O(l)} \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$$H_3O^+ + \underset{\text{cation bazic}}{[Al(H_2O)_5OH]^{2+}} \rightleftharpoons [Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O$$

Ca o consecință a acestor definiții, procesul de hidroliză, descris separat în definițiile Arrhenius, este acum doar un alt proces acid-bază. (Vezi reacția pentru NaCN). Veți mai observa că NaOH, clasificat ca o bază în teoria lui Arrhenius, este considerat acum ca o sare, care conține baza OH^-. Principala diferență între NaOH și NaCN din această schemă este că baza OH^- din sarea NaOH este mai tare ca baza CN^- din sarea NaCN. Rețineți aspectul mai cuprinzător al schemei Brønsted-Lowry.

Sare: Se păstrează aceeași definiție ca în schema Arrhenius.

Neutralizare: Se menține aceeași definiție ca în schema Arrhenius. Neutralizarea este reacția unui acid cu o bază. Reacția poate avea loc și în alți solvenți decît apa, așa cum se arată în următoarele ecuații:

$$\underset{\text{acid}}{NH_4Br(NH_3\,l)} \underset{+}{+} \underset{\text{bază}}{KNH_2(NH_3\,l)} \rightleftharpoons \underset{\text{sare, dar și bază}}{KBr(NH_3\,l)} \underset{+}{+} \underset{\text{acid}}{2\,NH_3\,(l)}$$

$$\underset{\text{HBr în alcool etilic}}{[C_2H_5OH_2^+]Br^-} \underset{+}{+} \underset{\text{etoxid de potasiu}}{K[O{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_3]} \rightleftharpoons \underset{\text{sare, dar și bază}}{KBr} \underset{+}{+} \underset{\text{alcool}}{2\,C_2H_5OH}$$

Scanned with OKEN Scanner

Solvoliză: Procesul specific pentru scindarea unei molecule de apă poate fi acum generalizat pentru a include și alte molecule de solvent, în afară de apă. Se folosește termenul general *solvoliză*, în loc de *hidroliză*, mai particular. De exemplu, reacțiile în amoniac lichid sînt comparabile cu reacțiile în apă.

$$AlBr_3(s) + 2\,NH_3(l) \rightleftharpoons Al(NH_2)^{2+}(NH_3\,l) + 3\,Br^-(NH_3\,l) + NH_4^+(NH_3\,l)$$

$$OPF_3(g) + NH_3(l) \rightleftharpoons OP(NH_2)_3(NH_3\,l) + 3\,NH_4F(s)$$

Comentarii: Deși definițiile Brønsted-Lowry au o aplicabilitate mai largă, formalismul devine oarecum mai restrictiv și, ca rezultat, detaliile de terminologie devin mai importante. Ați observat că acest set de definiții cuprinde și ceva despre mecanismul real al transferului de proton, deși la majoritatea reacțiilor nu știm nimic despre mecanismul implicat. Noi identificăm doar reactanții inițiali și produșii finali de reacție și, în plus, mai apare și o anumită incertitudine în privința produșilor de reacție, deoarece nu știm în realitate cîte molecule de H_2O sînt asociate fiecărui ion din soluție. Scriem H_3O^+ prin convenție, dar există puține dovezi care să confirme această formulă particulară. Putem scrie $[H(H_2O)_n]^+$ ca o reprezentare mai exactă a situației. Aspectul mecanicist este recunoscut ca parte integrantă a formalismului. Teoria Brønsted-Lowry poate fi utilizată, de asemenea, și în afara soluțiilor, așa cum sugerează reacția $NH_3(g) + HCl(g) \rightleftharpoons NH_4Cl(s)$. Unul din marile avantaje ale teoriei Brønsted-Lowry este că recunoaște și evidențiază rolul solventului în procesele de ionizare. Din experiențe știm:

$$HCl(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

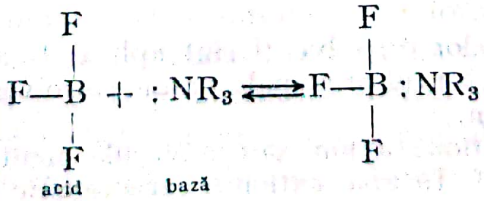
$$HCl(g) + \text{toluen} \longrightarrow \text{nu reacționează}$$

Prin urmare, solventul *este* foarte important.

Definițiile Lewis

Definițiile propuse de G.N. Lewis sînt aplicabile atît la solvenții protici, cît și la cei aprotici și sînt totodată aplicabile și la reacțiile care au loc în absența solvenților. Formalismul este axat în jurul noțiunii de pereche de electroni și a relației nebuloase dintre tipul de legătură și comportarea acid-bază.

Acid: Oricare anion, cation sau moleculă neutră care are o configurație electronică operațional incompletă și care poate accepta una sau mai multe *perechi de electroni* pentru a forma o legătură coordinativă. Printre cele mai simple exemple sînt:



$$\underset{\text{acid}}{SnCl_4} + 2\,\underset{\text{bază}}{Cl^-} \rightleftharpoons SnCl_6^{2-}$$

Bază: Oricare anion, cation sau moleculă neutră care poate dona o pereche de electroni pentru a forma o legătură coordinativă. Veți observa că

Scanned with OKEN Scanner

în cele două exemple de mai sus, trialchilamina bazică „donează" sau împarte o pereche de electroni cu BF_3 pentru a forma compusul BF_3NR_3 în care BF_3 și NR_3 sînt legați printr-o legătură coordinativă. Observați că în sistemul Lewis *nu* se cere o grupare finală de opt electroni în jurul acidului, deoarece în al doilea exemplu, Sn^{4+} împarte *doisprezece* electroni cu cei șase ioni clorură care îl înconjoară.

Sare: Acest termen nu mai este în realitate tot atît de aplicabil în sistemul Lewis, cum era în sistemele anterioare. Dacă trebuie definită o sare, ea se numește un solid ionic.

Neutralizare: Reacția dintre cantități echivalente de acid și bază. Produsul de reacție poate fi fie o sare, fie oricare compus de coordinare. (Termenul de neutralizare nu este de fapt utilizat referitor la reacțiile acid-bază Lewis). Reacția dintre ionul de cupru (II) și amoniac, formînd $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, este o reacție acid—bază în acest sistem.

Solvoliză: Acest termen nu are o semnificație specială în acest sistem.

Comentarii: Se va observa că sistemul perechii de electroni include toate tipurile de comportare acid-bază descrise în toate sistemele anterioare. Așa cum s-a propus prima dată de Lewis, sistemul are un caracter larg operațional și este axat în jurul observațiilor de tipul descris. El interpretează efectiv o cantitate mare de date. Confuzii legate de aplicarea sa pot apărea cînd se suprapun încercări de a interpreta distribuția electronică și a tipului de legătură peste definiția operațională inițială a lui Lewis. De exemplu, unii au remarcat că o pereche de electroni poate să nu lege în realitate Cl^- de $AlCl_3$ în complexul $AlCl_4^-$, ci legătura poate fi o atracție electrostatică între un ion Al^{3+} și patru ioni Cl^-. Dacă aceasta este adevărat, atunci procesul

$$AlCl_3 + Cl^- \rightleftharpoons AlCl_4^-$$

cade în afara definiției Lewis stricte a proceselor acid-bază, deoarece nu putem identifica o pereche de electroni care să participe în proces. Asemenea probleme sînt firește artificiale și nu sînt inerente aplicației operaționale a sistemului. Însă noțiunile comportării acid-bază *au* un caracter operațional, iar dificultățile apar atunci cînd încercăm să impunem interpretări stricte ale distribuției electronice pe baza definițiilor. Din păcate, datele sigure care ar permite o considerare corespunzătoare a problemelor puse nu sînt de obicei disponibile.

Definițiile sistemelor de solvenți

Definițiile sistemelor de solvenți sînt aplicabile atît la solvenții protici, cît și la cei aprotici. Accentul principal se pune pe solventul folosit și nu asupra transferului de proton.

Acid: Oricare cation, anion sau moleculă neutră formînd *un cation caracteristic solventului*. În apă, cationul caracteristic al solventului este H^+, deoarece se presupune că apa ionizează conform echilibrului $HOH \rightleftharpoons H^+ + OH^-$. În NH_3 lichid, cationul caracteristic solventului este tot H^+, deoarece se presupune că NH_3 ionizează conform procesului $NH_3 \rightleftharpoons H^+ + HN_2^-$. În solventul aprotic clorura de nitrozil, NOCl, cationul NO^+ este caracteristic solventului, deoarece se presupune procesul formal $NOCl \rightleftharpoons NO^+ + Cl^-$.

Bază: Oricare cation, anion sau moleculă neutră formînd *un anion caracteristic solventului*. Ecuaţiile proceselor de ionizare în HOH, NH_3 şi NOCl arată că acei compuşi conţinînd OH^-, NH^-_2 şi Cl^- ionizabili sau reactivi, vor fi baze în solvenţii respectivi, HOH, NH_3 şi NOCl.

Sare: Ca mai sus, o sare este definită ca un solid ionic.

Neutralizare: Din nou, acesta este un proces implicînd o interacţiune chimică între cantităţi echivalente de acid şi bază pentru a forma o sare şi un mol de solvent.

În apă:

$$H^+(aq) + Cl^-(aq) + Na^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons HOH + Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

În NH_3 lichid (fiecare specie se află în NH_3 lichid):

$$H^+ + Br^- + K^+ + NH^-_2 \rightleftharpoons NH_3 + K^+ + Br^-$$

În NOCl lichid (fiecare specie se află în NOCl lichid):

$$NO^+ + AlCl^-_4 + [(CH_3)_4N]^+ + Cl^- \rightleftharpoons NOCl + [(CH_3)_4N]AlCl_4$$

Solvoliză: Procesele specifice pentru moleculele protice de tipul H_2O şi NH_3 pot fi generalizate acum pentru a include solvenţi aprotici. Solvoliza implică acum oricare proces care favorizează scindarea moleculei de solvent în ionii săi, dintre care unul este de obicei legat chimic. Comparaţi următoarele exemple:

$$AlCl_3(s) + HOH(l) \rightleftharpoons [AlOH]^{2+}(aq) + H^+(aq) + 3\ Cl^-(aq)$$

$$AlCl_3(s) + NH_3(l) \rightleftharpoons [AlNH_2]^{2+}(solv) + H^+(solv) + 3\ Cl^+(solv)$$

$$AlCl_3(s) + NOCl \rightleftharpoons [AlCl_4]^-(solv) + NO^+(solv)$$

În fiecare reacţie se generează cationul caracteristic solventului ca rezultat al unui proces care, formal, pare să scindeze molecula de solvent într-un ion pozitiv şi unul negativ.

Comentarii: Veţi accepta că acest sistem se aseamănă cu sistemul Brønsted-Lowry, însă este lărgit pentru a se aplica la mai mulţi solvenţi, nu numai la apă. Se realizează totodată şi o amplificare a formalismului sistemului. Trebuie acum să presupunem ionizarea solvenţilor conform unor scheme stabilite şi trebuie să presupunem mecanisme ionice, chiar dacă o asemenea presupunere poate fi nedovedită sau foarte puţin probabilă. Reţineţi că toate exemplele considerate în sistemele Arrhenius şi Brønsted-Lowry sînt automat incluse în definiţiile sistemelor de solvenţi. Această schemă este foarte utilă ca mijloc de corelare a informaţiilor şi de prezicere a produşilor de reacţie în diverse reacţii, dar trebuie avut grijă în ceea ce priveşte acceptarea unei interpretări literale a descrierii proceselor considerate.

Scanned with OKEN Scanner

Rezumat al sistemelor acid-bază

Ceea ce s-a afirmat mai sus poate fi rezumat astfel:

	Acid	Bază	Formarea de acid sau bază
Arrhenius	conține H^+	conține OH^-	ionizarea în apă
Brønsted-Lowry	cedează H^+	acceptă H^+	donare în apă
Lewis	acceptă o pereche de electroni	cedează o pereche de electroni	moleculele de acid și bază apar odată; ele se pot găsi în orice solvent chiar și în absența solventului
Sistemul de solvenți	formează un cation de solvent	formează un anion de solvent	donarea în solvent

Primele trei definiții sînt din ce în ce mai generale. Prima definiție menționează compoziția acizilor, bazelor și solvenților; cea de a doua stipulează compoziția solventului și în parte a acidului; cea de a treia implică anumite proprietăți ale acizilor (capacitate de acceptare de electroni) și ale bazelor (capacitate de cedare de electroni).

TĂRIILE ACIZILOR ȘI BAZELOR — CONSTANTELE DE IONIZARE ALE ACIZILOR

Manualul tratează pe K_a conform teoriei simple de ionizare a acizilor. Paragrafele următoare dezvoltă relația corespunzătoare punctului de vedere Brønsted-Lowry. Acest material nu este necesar în majoritatea claselor, dar va fi util elevilor interesați. Problema „concentrației apei", tratată foarte pe scurt în Manual, va fi tratată mai pe larg aici.

Ce determină tăria unui acid? Deoarece nu putem cădea de acord asupra ceea ce este un acid, nu va fi surprinzător să constatăm că sîntem și mai puțin siguri de ceea ce înseamnă tăria acidului cînd o considerăm în general. Un lucru este însă foarte clar, *noțiunea de tărie a acidului poate fi definită doar în raport cu anumiți parametri experimentali, aleși oarecum arbitrar*. Nu s-au găsit parametri convenabili tuturor sistemelor de acizi și baze, însă dacă ne limităm interesul la soluții apoase de acizi și baze, situația devine mai optimistă. Să alegem o variantă a schemei Brønsted-Lowry și să discutăm acidul general HB în apă, în care B^- poate fi oricare anion. Ecuația corespunzătoare este, deci:

$$HB(s, l \text{ sau } g) + (n+m)H_2O(l) = H^+(H_2O)_n(aq) + B^-(H_2O)_m(aq)$$

Ambii ioni, H^+ și B^-, își datorează stabilitatea lor în soluție apoasă unei interacțiuni puternice cu solventul, numită hidratare. În ecuație, arătăm în mod explicit moleculele de H_2O din prima sferă de hidratare, acestea fiind considerate ca fiind mult mai puternic legate decît toate celelalte. Atît pentru $H^+(H_2O)_n$, cît și pentru $B^-(H_2O)_m$, valorile lui n și m sînt necunoscute. Vom cerceta efectul asupra expresiei echilibrului, pentru a include în mod special hidratarea. Ne vom concentra atenția asupra lui $H^+(H_2O)_n$ (aq) — deoarece pentru moment ne ocupăm de acizi — suprimînd din ecuație hidratarea lui B^-(aq), deși nu există dovezi experimentale că hidratarea lui B^- (sau a

Scanned with OKEN Scanner

altor anioni și cationi) este mai puțin importantă decît aceea a lui H^+. Vom scrie deci:

$$HB(s, l \text{ sau } g) + nH_2O(l) = H^+(H_2O)_n(aq) + B^-(aq)$$

Deoarece nu putem fi siguri cîte molecule de apă vor fi asociate cu fiecare proton, am indicat incertitudinea noastră notînd cu n, numărul de molecule de apă implicate. După cum veți vedea, numărul de molecule de apă nu este esențial, ci important *este* să acceptăm că *apa servește ca bază de referință în toate cazurile*. Comparăm toți acizii folosind o bază standard. Aceasta simplifică extraordinar comparația noastră. O altă ipoteză simplificatoare este utilizarea procesului de ionizare în apă, ca solvent, ca o măsură a tăriei acizilor. Dacă sîntem de acord să acceptăm limitările menționate mai înainte, problema tăriei relative a acizilor se rezumă în continuare la culegerea datelor experimentale. Concentrația cationilor și anionilor poate fi determinată din măsurări de conductibilitate, iar concentrația de HB neionizat poate fi determinată prin stoechiometrie. Relațiile concentrațiilor la echilibru pot fi exprimate direct prin constanta de echilibru a ecuației:

$$K' = \frac{[H^+(H_2O)_n][B^-]}{[H_2O]^n[HB]}$$

Remarcăm în relația de mai sus termenul $[H_2O]^n$; aceasta este singura valoare care nu a fost menționată între măsurările experimentale discutate mai sus. Care este concentrația apei într-o soluție apoasă? Care este valoarea lui n? Să considerăm mai întîi a doua întrebare. Valoarea absolută a lui n ne scapă în momentul acesta ($n = 4$ pare să aibă o probabilitate mai mare decît $n = 1$), însă pare corect să presupunem că n este același pentru proton, independent de sursa sa. Asta înseamnă că, *în soluție apoasă, numărul de molecule de apă în jurul ionului H^+ va fi același, indiferent dacă protonul provine din HCl, H_2SO_4 sau HNO_3 etc.* Să revenim acum la prima întrebare. Legile stoechiometrice nu vor permite să evaluăm „concentrația" de apă în diverse soluții în raport cu numărul de moli de apă la litrul de soluție. Mai multe calcule reprezentative sînt rezumate în Tabelul 14-1. Examinați cu grijă coloanele scrise cu aldine din Tabelul 14-1. Veți observa că în toate soluțiile „concentrația" de apă este relativ constantă și variază doar cu aproximativ 3,5% cînd trecem de la apa pură la H_2SO_4, 1,0 M. În soluții mai diluate, variațiile sînt neînsemnate. Pentru simplificare, să neglijăm aceste variații mici ale concentrației de apă și să scriem

TABELUL 14-1

Concentrația apei în cîteva soluții uzuale de acizi și baze

Soluție de acid	Densitate (g/litru)	Conținut de acid (g/litru)	H_2O (g/litru)	H_2O (moli/litru)
H_2O pură	1 000	0	1 000	55,5
HCl 0,1 M	1 001	3,6	997	55,5
H_2SO_4 0,1 M	1 005	9,8	995	55,4
HCl 0,5 M	1 008	18,0	990	55,0
H_2SO_4 0,5 M	1 032	49,0	984	54,6
HCl 1,0 M	1 018	36,5	981	54,5
H_2SO_4 1,0 M	1 061	98,0	965	53,6

Scanned with OKEN Scanner

Soluție de bază	Densitate (g/litru)	Conținut de bază (g/litru)	H_2O (g/litru)	H_2O (moli/litru)
H_2O pură	1 000	0	1 000	55,5
NaOH 0,1 *M*	1 004	4	1 000	55,5
$Ba(OH)_2$ 0,1 *M*	1 015	17	998	55,5
NaOH 0,5 *M*	1 021	20	1 001	55,5
$Ba(OH)_2$ 0,5 *M*	—	—	—	—
NaOH 1,0 *M*	1 042	40	1 002	55,6
$Ba(OH)_2$ 1,0 *M*	—	—	—	—

$$K' = \frac{[H^+(H_2O)_n][B^-]}{[H_2O]^n[HB]} = \frac{[H^+(H_2O)_n][B^-]}{C^n[HB]}$$

în care C este concentrația apei și se presupune că este constantă și aproximativ 55,5 moli/litru.*

Putem simplifica ecuația de mai sus

$$K' \times C^n = \frac{[H^+(H_2O)_n][B^-]}{[HB]} = K_a = \frac{[H^+(aq)][B^-]}{[HB]}$$

Constatăm că la un acid, termenul pentru concentrația apei este inclus ca o parte a constantei de ionizare. Din acest motiv este important să reținem că nu am neglijat concentrația apei cînd scriem constanta de echilibru, ci am inclus valoarea constantă a lui C^n în valoarea lui K_a.

Valorile lui K_a reprezintă, așadar, o evaluare cantitativă a tăriei unui acid. O valoare mare a lui K_a indică un acid *tare*; o valoare mică a lui K_a indică un acid *slab*. (Reamintiți-vă că 10^4 este *mai mare* ca 10^2, dar că 10^{-4} este *mai mic* decît 10^{-2}). Acizii pot fi deci aranjați în ordinea micșorării tăriei acide, așa cum s-a indicat în Manual (p. 281).

Cazul special al apei ca acid este interesant, deoarece furnizează fundamentarea unei scări pentru raportarea lui $[H^+]$ în soluție apoasă — scara de *p*H. *Apa este un acid.* Să examinăm implicațiile acestei afirmații. Dacă apa este un acid, va suferi o anumită ionizare pentru a forma H^+ și OH^-, conform ecuației:

$$HOH + nHOH = [H^+(H_2O)_n] + OH^-(aq)$$

sau

$$HOH + nHOH = H^+(aq) + OH^-(aq)$$

Argumentele anterioare prezentate pentru acidul general HB arată că putem scrie fără grijă

$$HOH = H^+(aq) + OH^-(aq)$$

Constanta de echilibru este

$$K' \times C^n = K_a = \frac{[H^+][OH^-]}{[HOH]} = \frac{[H^+][OH^-]}{C}$$

* Din cauza incertitudinilor privind „activitatea" apei în soluții apoase, nu știm valoarea exactă a lui C^n, dar acest lucru este puțin important, în măsura în care rămîne suficient de constant. Constanta K_a este valoarea măsurabilă și, datorită variațiilor activităților ambilor ioni, pozitiv și negativ, cît și a lui HB și a apei, K_a manifestă o variație treptată pe măsură ce se modifică concentrația soluției.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel

$$K' \times C^n \times C = K_a \times C = [H^+][OH^-] = K_w$$

care este expresia dată în Manual la p. 274. Observați că termenul K_a diferă de K_w prin factorul C.

Discutînd scara de pH și conversia valorilor $[H^+]$ în pH, va fi utilă o recapitulare a logaritmilor și a materialului despre exponenți din Anexa 6 a Manualului de laborator. O problemă tipică poate cere: Care este valoarea $[H^+]$ a unei soluții cu pH = 5? Din definiția pH-ului, știm că o soluție cu pH = = 5 are $[H^+] = 10^{-5}$. O întrebare asemănătoare este: Care este $[H^+]$ a unei soluții cu pH = 4,75? Știm că valoarea va fi apropiată de cea a soluției cu pH = 5, astfel că acest lucru va servi imediat ca o primă verificare a răspunsului nostru. Din definiția pH-ului, $[H^+] = 10^{-4,75}$. Deoarece la înmulțire adunăm exponenții, putem scrie

$$10^{-4,75} = 10^{0,25} \times 10^{-5,00}$$

sau

$$[H^+] = 1,8 \times 10^{-5}$$

Dacă folosim definiția Brønsted-Lowry a unei baze trebuie de asemenea să alegem un acid comun și un solvent standard pentru a compara tăriile bazelor. Profitînd de faptul că apa poate fie să piardă, fie să cîștige un proton, putem folosi apa ca acid standard, cu atît mai mult cu cît am folosit-o ca bază standard în studiul acizilor. Ecuația cheie devine:

$$B^- + HOH \rightleftharpoons HB + OH^-$$

(Remarcați că aceasta este pur și simplu ecuația de hidroliză a ionului B^-, exprimată prin definițiile Arrhenius). Dacă ecuația de mai sus se deplasează destul de mult spre dreapta, B^- este o bază tare; dacă reacția nu are loc într-o măsură apreciabilă, B^- este o bază slabă. Din nou va fi utilă constanta de echilibru.

Scriind expresia echilibrului

$$K' = \frac{[HB][OH^-]}{[B^-][HOH]}$$

profităm de valoarea relativ constantă a [HOH] și rezultă

$$K'[HOH] = K' \times C = \frac{[HB][OH^-]}{[B^-]} = K_{hidr} \text{ sau } K_b$$

Substituim apoi relația

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

din relația $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$ și obținem

$$K_b = \frac{[HB]\,10^{-14}}{[B^-][H^+]} = \frac{10^{-14}}{K_a}$$

La fel, o valoare mare a lui K_b indică o bază tare, iar o valoare mică indică o bază slabă.

Scanned with OKEN Scanner

NATURA LUI $H^+(aq)$

Datorită importanței practice mari a soluțiilor apoase de acizi, s-au făcut numeroase studii pentru identificarea speciilor importante existente în soluții. Problema a ajuns la clarificarea structurii reprezentate prin $H^+(aq)$. Este foarte ispititoare propunerea că speciile ar fi doar una singură *și* că aceasta este H_3O^+. Unul dintre marile avantaje ale utilizării lui H_3O^+ este cel pedagogic, dar nu ar fi cinstit să folosim acest simbolism atît de exclusiv și de consecvent încît elevul să rămînă cu o impresie greșită că rezultatul este fără dubiu. De fapt, datorită dubiilor considerabile care există, discutarea lui $H^+(aq)$ reprezintă o ocazie potrivită de a prezenta numeroasele probleme chimice importante rămase nerezolvate.

Există o varietate largă de metode potrivite pentru identificarea speciilor moleculare. Urmează o listă a acestor metode, cu scurte comentarii asupra aplicațiilor la problema $H^+(aq)$. Referințele (indicate prin cifre) sînt date la sfîrșit.

Rezonanța magnetică nucleară

Două grupe de cercetare (1, 2) au efectuat studii de RMN ale soluțiilor de acizi tari. Ei au interpretat datele lor prin H_3O^+, dar nu au considerat legătura de hidrogen, un efect presupus a fi tot atît de intens ca și efectele atribuite lui H_3O^+.

$HClO_4 \cdot H_2O$ solid prezintă un spectru RMN care s-a interpretat (3) ca demonstrînd existența lui H_3O^+ în cristal. Pe lîngă preferința noastră de a cunoaște structura în soluție, mai curînd decît în solid, datele prezintă doar distanța interprotonică medie în jurul unui atom central de oxigen.

Spectroscopia în infraroșu

Articolul bazat pe această tehnică (4) a fost criticat (5) deoarece unele soluții erau atît de concentrate încît era imposibil ca H_2O să formeze specii de tipul H_9O^+ și H_3O^+, iar în probele mai puțin concentrate, lipseau benzile atribuite lui H_3O^+.

Spectrometria de masă

S-au vaporizat soluții de acizi și s-a dovedit că gazul conține cantități relativ mari de $H_9O_4^+$ și H_3O^+ și cantități mai mici de $H_5O_2^+$ și $H_7O_3^+$. Astfel s-a demonstrat că speciile hidratate există și în stare gazoasă.

Metodele de relaxare

S-au revăzut (4) datele de absorbția sunetului, dispersia dielectrică și ale altor măsurări similare și s-a ajuns la concluzia că $H_9O_4^+$ este specia pre-

Scanned with OKEN Scanner

dominantă în soluție (dacă există suficientă apă). Nu este clar dacă există un aranjament tetraedric sau piramidal a patru molecule de apă.

Acest rezumat demonstrează că existența lui H_3O^+ ca specie unică și predominantă în soluțiile apoase de acizi nu poate fi considerată mai mult decît o ipoteză de lucru. Articolul de ansamblu din 1958 (5) trage concluzia că majoritatea dovezilor sînt în favoarea lui $H_9O_4^+$, dar fără să fie unica specie.

BIBLIOGRAFIE

1. H.S. Gutowski și A. Saika, „Disocierea, schimbul chimic și rezonanța magnetică nucleară a unor electroliți în soluție apoasă", J. Chem. Phys., **21**. 1688 (1953).
2. G.C. Hood, O. Redlich și C.A. Reilly, „Ionizarea electroliților tari. III. Rezonanța magnetică nucleară a acizilor azotic, percloric și clorhidric", *J. Chem Phys.*, **22**, 2067 (1954).
3. J.A.S. Smith și R.E. Richards, „Spectrele de rezonanță magnetică nucleară ale unor hidrați anorganici", *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 307, 675 (1952).
4. M. Falk și P.A. Giguère, „Spectrul în infraroșu al ionului H_3O^+ în soluții apoase", *Can. J. Chem.*, **35**, 1195 (1957).
5. M. Eigen și L. de Maeyer, „Autodisocierea și transportul sarcinii protonice în apă și ghață", *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **247**, 505 (1958).

RĂSPUNSURI LA EXERCIȚII ȘI PROBLEME

Exercițiul 14-1

Arătați că într-un litru de apă pură concentrația de H_2O este 55,5 *M*. Presupuneți că masa unui litru de apă este $1{,}00 \times 10^3$ g.

Răspuns

$$\frac{1{,}00 \times 10^3 \text{ g/litru}}{18 \text{ g/mol}} = 55{,}5 \text{ moli/litru} = 55{,}5\ M$$

Exercițiul 14-2

Care este concentrația de H_2O în $1{,}00 \times 10^2$ ml de apă? dar în 1 ml?

Răspuns

Concentrația oricărui lichid sau soluții date este aceeași în oricare cantitate. Matematic, dovada este simplă.

La 100 ml

$$\frac{1{,}00 \times 10^2 \text{ ml} \times 1 \text{ g/ml}}{18 \text{ g/mol}} = 5{,}55 \text{ moli/100 ml sau } 55{,}5 \text{ moli/litru}$$

La 1 ml

$$\frac{1 \text{ ml} \times 1 \text{ g/ml}}{18 \text{ g/mol}} = 0{,}0555 \text{ moli/ml sau } 55{,}5 \text{ moli/litru}$$

Exercițiul 14-3

Arătați că adăugarea de 0,010 moli de NaOH solid la 1,0 litru de apă reduce concentrația de $H^+(aq)$ la $1,0 \times 10^{-12}$ M.

Răspuns

$$[OH^-] = 0,010 \text{ moli/litru} = 1,0 \times 10^{-2} \ M$$

$$[H^+] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,0 \times 10^{-2}} = 1,0 \times 10^{-12} \ M$$

Exercițiul 14-4

Presupuneți că dizolvați 3,65 g HCl în 10,0 litri de apă. Ce valoare are $[H^+]$? Arătați că $[OH^-] = 1,00 \times 10^{-12}$ M.

Răspuns

$$[H^+] = \frac{\dfrac{3,65 \text{ g HCl}}{36,5 \text{ g HCl/mol}}}{10,0 \text{ litri}} = 0,100 \text{ moli HCl}/10,0 \text{ litri} = 1,00 \times 10^{-2} \ M$$

$$[OH^-] = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{1,00 \times 10^{-2}} = 1,00 \times 10^{-12} \ M$$

Exercițiul 14-5

Cîți ioni de hidrogen și de hidroxil se vor găsi într-un litru de H_2O?

Cîți ioni de hidrogen și de hidroxil se vor găsi în 1 litru de HCl 0,1 M?

Răspuns

$$[H^+] = [OH^-] = 1,0 \times 10^{-7} \ M$$

$1,0 \times 10^{-7} \times 6,0 \times 10^{23} = 6,0 \times 10^{16}$ ioni H^+ sau OH^- pe litru de apă pură

În HCl 0,1 M

$$H^+ = 1 \times 10^{-1} \times 6,0 \times 10^{23} = 6,0 \times 10^{22} \text{ ioni/litru}$$

$$OH^- = 1 \times 10^{-13} \times 6,0 \times 10^{23} = 6,0 \times 10^{10} \text{ ioni/litru}$$

Exercițiul 14-6

Calculați $[H^+]$ și $[OH^-]$ la titrarea discutată înainte, după ce s-au adăugat 0,0999 moli NaOH(s).

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

$$[H^+] = \frac{(0{,}1 - 0{,}0999) \text{ moli}}{0{,}1 \text{ litri}} = 1 \times 10^{-3} M$$

$$[OH^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-3}} = 1 \times 10^{-11} M$$

Exercițiul 14-7

Se dau 100 ml dintr-o soluție de HCl a cărei concentrație nu este cunoscută. La titrarea cu o soluție de NaOH 0,10 *M* se consumă 50 ml de bază pentru a atinge punctul de echivalență. Care este concentrația inițială a soluției de HCl?

Răspuns

moli OH^- folosiți = moli H^+ existenți

$$(0{,}10 \text{ moli/litru}) \left(\frac{1 \text{ litru}}{1000 \text{ ml}} \right) (50 \text{ ml}) = \text{moli } OH^- \text{ consumați} = 0{,}005$$

moli H^+/100 ml = 0,005
moli H^+/ml = 0,00005
moli H^+/litru = 0,05
$[H^+]$ = 0,05 *M*

Exercițiul 14-8

Care acid este cel mai tare și care este cel mai slab dintre următorii acizi? Folosiți anexa 3 pentru a verifica răspunsul.

acid azotos	HNO_2	$K_a = 5{,}1 \times 10^{-4}$
acid sulfuros	H_2SO_3	$K_a = 1{,}7 \times 10^{-2}$
acid fosforic	H_3PO_4	$K_a = 7{,}1 \times 10^{-3}$

Răspuns

H_2SO_3 este cel mai tare acid; are cel mai mare K_a.

HNO_2 este acidul cel mai slab; are cel mai mic K_a.

Exercițiul 14-9

Convingeți-vă singuri că $1/K_a$ este constanta de echilibru a reacției

$$CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HCO_3^- + H_2O$$

K_a fiind constanta de echilibru a reacției

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

Răspuns

Considerînd a doua ecuație

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

În prima ecuație, constanta de echilibru este egală cu

$$\frac{[HCO_3^-]}{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}$$

care este evident $1/K_a$.

Exercițiul 14-10

În reacția dintre CH_3COOH și NH_3 sînt favorizați reactanții sau produșii de reacție? Folosiți indicația calitativă discutată chiar acum pentru a răspunde la întrebare.

Răspuns

O reacție posibilă ar fi

$$CH_3COOH + NH_3 \rightleftharpoons CH_3COO^- + NH_4^+$$

Acidul, CH_3COOH, se găsește în Tabelul 14-4 deasupra bazei NH_3; de aceea reacția va fi favorizată și, prin urmare, și formarea produșilor de reacție.

Problema 1

Oțetul, sucul de lămîie și iaurtul au gust acru. Ce alte proprietăți comune vă așteptați să mai aibă?

Răspuns

(i) Vor conține compuși cu hidrogen.

(ii) Soluțiile apoase vor conduce electricitatea.

(iii) Soluțiile lor apoase vor degaja hidrogen gazos cînd se introduce zinc metalic.

(iv) Soluțiile lor apoase vor înroși hîrtia de turnesol.

Problema 2

Denumiți și indicați formula a trei compuși cu hidrogen care nu sînt clasificați ca acizi. Indicați la fiecare compus una sau mai multe proprietăți comune acizilor pe care nu le posedă.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Printre răspunsurile posibile ar fi:

Hidrogen gazos, H_2	Soluțiile apoase nu conduc curentul.
Zahăr, $C_{12}H_{22}O_{11}$	Nu este acru; soluțiile nu conduc curentul electric.
Metan, CH_4	În contact cu zincul nu degajă hidrogen gazos.
Hidroxid de sodiu, NaOH	Nu este acru.

Problema 3

Imaginați o definiție operațională și una noțională a unui gaz.

Răspuns

Definiția operațională: Gazele sînt ușor comprimabile, au densitate mică și difuzează pînă cînd umplu uniform vasul. Definiția mai poate include și alte proprietăți observate.

Definiția noțională: Gazele sînt constituite din particule moleculare, care posedă atracții foarte slabe între ele.

Problema 4

Se dizolvă 0,0090 g de $Mg(OH)_2$ la 20°C pentru a forma un litru de soluție saturată. Hidroxidul de magneziu dizolvat se ionizează. Este $Mg(OH)_2$ un electrolit tare sau slab? Determinați pe $[OH]^-$.

Răspuns

$Mg(OH)_2$ este un electrolit tare, deoarece tot „ceea ce se dizolvă se și ionizează". Vedeți Manualul, la p. 272, sub Tabelul 14-1 unde se dă ionizarea 100% drept criteriu al unui electrolit tare.

$$0{,}0090\ \text{g}\ Mg(OH)_2 = \frac{0{,}0090\ \text{g}}{58\ \text{g/mol}} = 0{,}00016\ \text{moli}$$

În soluția saturată $Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2\ OH^-$

$$[Mg^{2+}] = 1{,}6 \times 10^{-4}\ M$$

$$[OH^-] = 2(1{,}6 \times 10^{-4}) = 3{,}2 \times 10^{-4}\ M$$

Problema 5

Ce se va întîmpla cu echilibrul

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

dacă se adaugă ioni OH^-? Deși CH_3COOH este un acid slab, cîți moli de OH^- vor fi necesari pentru neutralizarea unui mol de acid?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

Adaosul de ioni OH^- va face să se ionizeze mai mult acid acetic și să se stabilească o nouă condiție de echilibru. Un mol de acid va avea nevoie de un mol de OH^- pentru neutralizare.

Problema 6

Pe măsură ce o soluție de hidroxid de bariu se amestecă cu o soluție de acid sulfuric, se formează un precipitat alb, iar conductibilitatea electrică scade foarte pronunțat. Scrieți ecuațiile reacțiilor care au loc și explicați modificarea de conductibilitate.

Răspuns

Precipită $BaSO_4(s)$ și se formează H_2O. Ambele reacții reduc numărul de ioni. Conductibilitatea electrică scade pentru că sînt din ce în ce mai puțini ioni care să poată conduce curentul.

$$Ba^{2+} + 2\ OH^- + 2\ H^+ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4(s) + 2\ H_2O(l)$$

Notă: Această întrebare se bazează pe Demonstrația 32.

Problema 7

Care este concentrația de $H^+(aq)$ într-o soluție apoasă în care $[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-3}\ M$?

Răspuns

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{1{,}00 \times 10^{-3}} = 1{,}00 \times 10^{-11}\ M$$

Problema 8

Cei 100 ml soluție de HCl din Exercițiul 14-7 (p. 423) se diluează cu apă la 1,00 litru. Care este concentrația de $H^+(aq)$? Care este $[OH^-]$ în această soluție?

Răspuns

Soluția de HCl din Exercițiul 14-7 avea o concentrație de 0,050 *M*. Diluția reduce $[H^+]$ la 0,0050 *M* sau $5{,}00 \times 10^{-3}\ M$.

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{5{,}0 \times 10^{-3}} = 2{,}0 \times 10^{-12}$$

Scanned with OKEN Scanner

Problema 9

O pipetă se calibrează numărînd cîte picături sînt conținute în 1,0 ml. S-au numărat douăzeci de picături.

(a) Care este volumul unei picături?
(b) Să presupunem că o asemenea picătură de HCl 0,20 *M* se adaugă la 100 ml apă. Care va fi $[H^+]$?
(c) Cu ce factor se modifică $[H^+]$ cînd se adaugă această unică picătură?

Răspuns

(a) Deoarece 20 de picături = 1,0 ml

$$1 \text{ picătură} = \frac{1,0}{20} = 0,050 \text{ ml (în medie)}$$

(b) $0,050 \text{ ml} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ ml} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ litri}$

$$(5,0 \times 10^{-5} \text{ litri}) \left(0,20 \frac{\text{moli}}{\text{litru}} \right) = 1,0 \times 10^{-5} \text{ moli HCl}$$

$$[H^+] = \frac{1,0 \times 10^{-5} \text{ moli}}{0,100 \text{ litri}} = 1,0 \times 10^{-4} M$$

(c) $[H^+]$ variază de la $1,0 \times 10^{-7}$ *M* la $1,0 \times 10^{-4}$ *M*. Factorul de transformare este

$$\frac{1,0 \times 10^{-4}}{1,0 \times 10^{-7}} = 1000$$

Problema 10

Să presupunem că se adaugă cîte o picătură de NaOH 10 *M* la 100 ml HCl 0,020 *M*. Vezi Problema 9 pentru descrierea pipetei.

(a) Care va fi $[H^+]$ după ce s-a adăugat o picătură?
(b) Care va fi $[H^+]$ după ce s-au adăugat patru picături?
(c) Care va fi $[H^+]$ după ce s-au adăugat 6 picături?

Răspuns

Soluția conținea inițial $1,0 \times 10^{-5}$ moli de HCl și, pe măsură ce se adaugă baza, are loc reacția $H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O$. Fiecare picătură din soluția de bază adăugată reprezintă 0,050 ml sau $5,0 \times 10^{-5}$ litri de soluție sau

$$(5,0 \times 10^{-5} \text{ litri}) (10 \text{ moli/litru}) = 0,5 \times 10^{-3} \text{ moli NaOH}$$

(a) După ce s-a adăugat o picătură de NaOH, soluția conține un exces de $H^+(aq)$ care este 2×10^{-3} moli HCl — $0,50 \times 10^{-3}$ moli NaOH. Reacția consumă practic tot OH^- adăugat rămînînd un exces de $1,50 \times$ $\times 10^{-3}$ moli de $H^+(aq)$ în cei 100 ml

$$[H^+] = \frac{1,5 \times 10^{-3} \text{ moli}}{0,100 \text{ litri}} = 1,5 \times 10^{-4} M$$

Scanned with OKEN Scanner

(b) După ce s-au adăugat patru picături de NaOH nu mai există nici $H^+(aq)$ și nici $OH^-(aq)$ în exces.
Deoarece $[H^+] = [OH^-]$ rezultă

$$[H^+] = \sqrt{K_w} = 1{,}0 \times 10^{-7}\ M$$

(c) După ce s-au adăugat șase picături din soluția de NaOH, se produce un exces de $OH^-(aq)$, deoarece s-au adăugat 30×10^{-4} moli NaOH la 20×10^{-4} moli HCl inițiali. Excesul, 10×10^{-4} moli $OH^-(aq)$ se află în 100 ml și, prin urmare, concentrația ionilor de hidroxid este

$$[OH^-] = \frac{10 \times 10^{-4}}{0{,}100} = 1{,}0 \times 10^{-2}\ M$$

Deci,

$$[H^+] = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}0 \times 10^{-2}} = 1{,}0 \times 10^{-12}\ M$$

Problema 11

Calculați $[H^+]$ și $[OH^-]$ într-o soluție formată prin amestecarea a 50,0 ml HCl 0,200 *M* și 49,0 ml NaOH 0,200 *M*.

Răspuns

$$\text{Moli HCl} = \left(\frac{50{,}0}{1\,000}\ \text{litri}\right) \times \left(0{,}200\ \frac{\text{moli}}{\text{litru}}\right) = 1{,}00 \times 10^{-2}$$

$$\text{Moli NaOH} = \left(\frac{49{,}0}{1\,000}\text{litri}\right) \times \left(0{,}200\ \frac{\text{moli}}{\text{litru}}\right) = 0{,}980 \times 10^{-2}$$

$$\text{Moli HCl în exces} = (1{,}00 \times 10^{-2} - 0{,}98 \times 10^{-2}) = 0{,}02 \times 10^{-2}$$

$$[H^+] = \frac{0{,}02 \times 10^{-2}}{0{,}099} = 0{,}002\ M$$

$$[OH^-] = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{0{,}002} = 5 \times 10^{-12}\ M$$

Problema 12

Calculați $[H^+]$ și $[OH^-]$ într-o soluție formată prin amestecarea a 50,0 ml HCl 0,200 *M* și 49,9 ml NaOH 0,200 *M*.

Răspuns

$$\text{Moli HCl} = \left(\frac{50{,}0}{1\,000}\text{litri}\right) \times \left(0{,}200\ \frac{\text{moli}}{\text{litru}}\right) = 1{,}00 \times 10^{-2}$$

Scanned with OKEN Scanner

$$\text{Moli NaOH} = \left(\frac{49{,}9}{1\,000}\ \text{litri}\right) \times \left(0{,}200\ \frac{\text{moli}}{\text{litru}}\right) = 0{,}998 \times 10^{-2}$$

$$\text{Moli HCl în exces} = (1{,}00 \times 10^{-2} - 0{,}998 \times 10^{-2}) = 0{,}002 \times 10^{-2}$$

$$[H^+] = \frac{2 \times 10^{-5}}{0{,}0999} = 2 \times 10^{-4}\ M$$

$$[OH^-] = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{2 \times 10^{-4}} = 5 \times 10^{-11}\ M$$

Problema 13

Cîtă soluție de NaOH 0,200 *M* mai trebuie adăugată la soluția din Problema 12 pentru a transforma $[H^+]$ în 10^{-7} *M*?

Răspuns

Mai trebuie adăugată suficientă soluție pentru ca numărul de moli de HCl și NaOH să fie perfect egal. Adică 50,0 — 49,9 = 0,1 ml NaOH.

Problema 14

Dacă *p*H-ul unei soluții este 5, cît este $[H^+]$? Soluția este acidă sau bazică?

Răspuns

Deoarece $pH = -\log[H^+]$ și are valoarea 5 atunci

$$[H^+] = 10^{-5}\ \frac{\text{moli}}{\text{litru}}$$

Soluția este acidă deoarece 10^{-5} este mai mare decît 10^{-7} *M*.

Problema 15

Cît este $[H^+]$ într-o soluție cu $pH = 8$? Soluția este acidă sau bazică? Cît este $[OH^-]$ în aceeași soluție?

Răspuns

Deoarece $pH = -\log [H^+]$, iar valoarea sa este 8, atunci

$$[H^+] = 10^{-8}\ \text{moli/litru}$$

Soluția este bazică deoarece $[H^+]$ este mai mică de 10^{-7} *M*. Deoarece la 25°C

$$[H^+]\,[OH^-] = 10^{-14}$$

atunci

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-8}} = 10^{-6}\ M$$

Scanned with OKEN Scanner

Problema 16

Un acid este o substanță HB care poate forma $H^+(aq)$ la echilibru

$$HB(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + B^-(aq)$$

(a) În cazul unui acid tare, echilibrul va favoriza reactanții sau produșii de reacție?

(b) În cazul unui acid foarte slab, echilibrul va favoriza reactanții sau produșii de reacție?

(c) Dacă acidul HB_1 este un acid mai tare ca acidul HB_2, K_1 va avea o valoare mai mare sau mai mică decît K_2?

$$K_1 = \frac{[H^+][B_1^-]}{[HB_1]} \qquad K_2 = \frac{[H^+][B_2^-]}{[HB_2]}$$

Răspuns

(a) Produșii de reacție.

(b) Reactanții.

(c) K_1 are o valoare mai mare decît K_2.

Problema 17

(a) Care este cel mai tare acid și care este cel mai slab acid dintre următorii compuși?

ionul amoniu, NH_4^+ (într-o soluție de NH_4Cl)
ionul sulfat acid, HSO_4^- (într-o soluție de $KHSO_4$)
acidul sulfhidric (hidrogen sulfurat), H_2S

(b) Făcînd soluții 0,1 M de NH_4Cl, $KHSO_4$ și H_2S, în care dintre ele $[H^+]$ va avea valoarea ce mai mare și în care va avea cea mai mică valoare?

Răspuns

(a) În Anexa 3 din Manual găsim

$K_{HSO_4^-} = 1{,}3 \times 10^{-2}$ (cel mai tare din cei trei)

$K_{H_2S} = 1{,}0 \times 10^{-7}$

$K_{NH_4^+} = 5{,}7 \times 10^{-10}$ (cel mai slab din cei trei)

(b) $[H^+]$ are cea mai mare valoare în soluția de HSO_4^-

$[H^+]$ are cea mai mică valoare în soluția de NH_4^+

Problema 18

Ce generalizare puteți face dintr-un studiu al Anexei 3 cu privire la acizii care conțin mai mulți atomi de hidrogen în moleculă?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Acidul care cedează primul proton este mult mai tare decît cel de al doilea care este în schimb mai tare decît cel de al treilea. Pauling apreciază raportul dintre treptele succesive ca fiind de aproximativ 10^5, adică

$$\frac{K_a \text{ (primul H)}}{K_a \text{ (al doilea H)}} \quad \text{este aproximativ } 10^5$$

$$\frac{K_a \text{ (al doilea H)}}{K_a \text{ (al treilea H)}} \quad \text{este aproximativ } 10^5$$

Problema 19

Cînd se adaugă acetat de sodiu, CH_3COONa, la o soluție apoasă de acid fluorhidric, HF, are loc o reacție în care acidul slab HF pierde H^+.

(a) Scrieți ecuația reacției.

(b) Ce bază concurează cu F^- pentru H^+?

Răspuns

(a) $HF(aq) + CH_3COO^-(aq) \rightleftharpoons F^-(aq) + CH_3COOH(aq)$

(b) CH_3COO^-

Problema 20

(a) Scrieți ecuația reacției de tip acid-bază dintre hidrogenul sulfurat H_2S, și ionul carbonat, CO_3^{2-}.

(b) Care sînt cele două baze în competiție pentru H^+?

(c) Din valorile K_a ale celor doi acizi, preziceți dacă echilibrul favorizează reactanții sau produșii de reacție.

Răspuns

(a) $H_2S(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons HS^-(aq) + HCO_3^-(aq)$

(b) HS^- și CO_3^{2-}, ionii sulfură acidă și carbonat.

(c) K_a al $H_2S = 1{,}0 \times 10^{-7}$

K_a al $HCO_3^- = 4{,}7 \times 10^{-11}$

Deoarece H_2S pierde mult mai ușor H^+ decît HCO_3^-, reacția favorizează produșii de reacție, $HS^-(aq)$ și $HCO_3^-(aq)$.

Problema 21

Scrieți ecuațiile reacției la fiecare din următoarele perechi acid-bază. Pentru fiecare reacție în parte, preziceți dacă sînt favorizați reactanții sau produșii de reacție (folosind valorile K_a date în Anexa 3).

Scanned with OKEN Scanner

(a) $HNO_2(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons$
(b) $NH_4^+(aq) + F^-(aq) \rightleftharpoons$
(c) $C_6H_5COOH(aq) + CH_3COO^-(aq) \rightleftharpoons$

Răspuns

(a) $HNO_2(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons NO_2^-(aq) + NH_4^+(aq)$
$K_a(HNO_2) = 5{,}1 \times 10^{-4}$
$K_a(NH_4^+) = 5{,}7 \times 10^{-10}$
Sînt favorizați produșii de reacție.

(b) $NH_4^+(aq) + F^-(aq) \rightleftharpoons HF(aq) + NH_3(aq)$
$K_a(NH_4^+) = 5{,}7 \times 10^{-10}$
$K_a(HF) = 6{,}7 \times 10^{-4}$
Sînt favorizați reactanții.

(c) $C_6H_5COOH(aq) + CH_3COO^-(aq) \rightleftharpoons C_6H_5COO^-(aq) + CH_3COOH(aq)$
$K_a(C_6H_5COOH) = 6{,}6 \times 10^{-5}$
$K_a(CH_3COOH) = 1{,}8 \times 10^{-5}$
Reacția favorizează produșii de reacție dar în foarte mică măsură deoarece cei doi K au valori aproape egale.

Problema 22

Scrieți ecuațiile pentru reacțiile dintre fiecare din următoarele perechi acid-bază. La fiecare reacție în parte, preziceți dacă sînt favorizați reactanții sau produșii de reacție.

(a) $H_2SO_3(aq) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons$
(b) $H_2CO_3(aq) + SO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons$
(c) $H_2SO_3(aq) + SO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons$

Răspuns

(a) $H_2SO_3(aq) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons HSO_3^-(aq) + H_2CO_3(aq)$
$K_a(H_2SO_3) = 1{,}7 \times 10^{-2}$
$K_a(H_2CO_3) = 4{,}4 \times 10^{-7}$
Sînt favorizați produșii de reacție.

(b) $H_2CO_3(aq) + SO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + HSO_3^-(aq)$
$K_a(H_2CO_3) = 4{,}4 \times 10^{-7}$
$K_a(HSO_3^-) = 6{,}2 \times 10^{-8}$
Sînt favorizați produșii de reacție, dar în foarte mică măsură.

(c) $H_2SO_3(aq) + SO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons 2\ HSO_3^-(aq)$
$K_a(H_2SO_3) = 1{,}7 \times 10^{-2}$
$K_a(HSO_3^-) = 6{,}2 \times 10^{-8}$
Sînt favorizați produșii de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 23

S-a determinat că o soluție 0,25 M de acid benzoic (notați-l cu HB) are $[H^+] = 4 \times 10^{-3}$ M.
Presupunînd reacția simplă

$$HB(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + B^-(aq)$$

calculați K_a al acidului benzoic.

Răspuns

Deoarece singura sursă de $H^+(aq)$ dă o cantitate egală de $B^-(aq)$, putem scrie $[H^+] = [B^-]$. Mai mult, cantitatea de $H^+(aq)$ este neglijabilă la concentrația 0,25 M. Deci,

$$K_a = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]} = \frac{[H^+]^2}{[HB]} = \frac{(4 \times 10^{-3})^2}{0{,}25} = \frac{16 \times 10^{-6}}{0{,}25} = 6{,}4 \times 10^{-5}$$

Problema 24

S-a stabilit că dacă se dizolvă 23 g de acid formic, HCOOH, în 10,0 litri de apă la 20°C, $[H^+]$ este $3{,}0 \times 10^{-3}$ M. Calculați pe K_a.

Răspuns

Cunoscînd concentrațiile, putem să-l determinăm pe K_a în modul următor:

$$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$$

$$K_a = \frac{[H^+]\,[HCOO^-]}{[HCOOH]}$$

Știm că $[H^+] = 3{,}0 \times 10^{-3}$ M
Mai știm că $[HCOO^-] = [H^+]$
Putem afla pe [HCOOH] astfel:

$$\frac{23 \text{ g}}{10 \text{ litri}} \times \frac{1 \text{ mol}}{46 \text{ g}} = (0{,}50)\left(\frac{\text{mol}}{10 \text{ litri}}\right) = 0{,}050 \text{ moli/litru}$$

Deoarece $[H^+] = 3{,}0 \times 10^{-3}$ și deoarece provine numai din HCOOH, atunci [HCOOH] trebuie să varieze de la 0,050 la $(0{,}050 - 0{,}0030) = 0{,}047$ M. Deci

$$K_a = \frac{(3{,}0 \times 10^{-3})^2}{4{,}7 \times 10^{-2}} = 1{,}9 \times 10^{-4}$$

Problema 25

Un chimist dizolvă 30 g de CH_3COOH în suficientă apă pentru a obține un litru de soluție. Care este concentrația acestei soluții de acid acetic? Care este concentrația de $H^+(aq)$? Presupuneți o variație neglijabilă a $[CH_3COOH]$ produsă prin disociere.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

$$\frac{30\ \text{g}}{\text{litru}} \times \frac{1\ \text{mol}}{60\ \text{g}} = 0{,}5\ \frac{\text{moli}}{\text{litru}} \text{ sau } 0{,}5\ M$$

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Să notăm $y = [H^+]$. Rezultă

$$[H^+] = [CH_3COO^-] = y$$

$$[CH_3COOH] = 0{,}5 - y$$

Deoarece îl putem neglija pe y, putem scrie

$$\frac{y^2}{0{,}5} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$y = \sqrt{9 \times 10^{-6}} = 3 \times 10^{-3}\ M = [H^+]$$

Problema 26

(a) Acidul azotic este un acid foarte tare. Care este $[H^+]$ într-o soluție de HNO_3 0,050 M?

(b) Peroxidul de hidrogen, H_2O_2, este un acid foarte slab. Care este $[H_2O_2]$ într-o soluție de H_2O_2 0,050 M?

Răspuns

(a) Deoarece HNO_3 este un acid foarte tare sînt mult mai favorizați produșii de reacție și practic tot acidul se află sub formă de ioni, $H^+(aq)$ și $NO_3^-(aq)$. De aceea, $[H^+] = 0{,}050\ M$.

(b) Deoarece H_2O_2 este un acid foarte slab, sînt mult mai favorizați reactanții și practic tot acidul se află sub formă de acid nedisociat, $H_2O_2(aq)$. De aceea, $[H_2O_2] = 0{,}050\ M$.

Problema 27

O soluție apoasă care conține HF 0,10 M este disociată 8%. Care este valoarea lui K_a?

Răspuns

	$HF(aq) \rightleftharpoons$	$H^+(aq)$ +	$F^-(aq)$	
Concentrația inițială	0,10	0	0	M
Concentrația la echilibru	0,092	0,008	0,008	M

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = \frac{(0{,}008)^2}{(0{,}092)} = \frac{64 \times 10^{-6}}{9{,}2 \times 10^{-2}} = 6{,}9 \times 10^{-4}$$

Scanned with OKEN Scanner

Problema 28

Reacția $H^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O$ este exotermă sau endotermă? Pe baza răspunsului dat și a principiului lui Le Chatelier, stabiliți dacă, odată cu creșterea temperaturii, K_w crește sau scade?

Răspuns

Exotermă. Acest lucru este arătat în Experiența 31. Ecuația completă este:

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O + \text{căldură}$$

Astfel o creștere a temperaturii va da mai mulți ioni și o valoare mai mare a lui K_w.

Problema 29

O soluție conținînd acid fosforos, H_3PO_3, 0,20 M, se testează cu indicatori și se găsește o concentrație de $H^+(aq) = 5{,}0 \times 10^{-3}$ M. Calculați pe K_a a H_3PO_3 presupunînd că un al doilea proton nu poate fi pus în libertate

Răspuns

$$H_3PO_3 \rightleftharpoons H^+(aq) + H_2PO_3^-(aq)$$

$$K_a = \frac{[H^+][H_2PO_3^-]}{[H_3PO_3]}$$

$$[H^+] = [H_2PO_3^-] = 5{,}0 \times 10^{-2}\ M$$

$$[H_3PO_4] = 0{,}20 - 0{,}050 = 0{,}15\ M$$

$$K_a = \frac{(5{,}0 \times 10^{-2})(5{,}0 \times 10^{-2})}{(0{,}15)} = 1{,}7 \times 10^{-2}$$

Notă: Cea de a doua constantă de disociere este 7×10^{-7}, deci această reacție formează doar o cantitate neglijabilă de H^+ și HPO_3^{2-}= Observați de asemenea că disocierea lui H_3PO_3 nu poate fi neglijată la evaluarea concentrației sale.

PROBLEME PROPUSE PENTRU TEST

Următoarele întrebări sînt propuse pentru o probă de control la care se permite folosirea Manualului. Ele sînt mai multe decît este necesar și de aceea trebuie efectuată o selecție.

1. Pe care din următoarele proprietăți le va prezenta o soluție acidă?

(1) Soluția colorează turnesolul în albastru.
(2) Soluția are un gust amar.

Scanned with OKEN Scanner

(3) Soluția are o concentrație de ioni de hidrogen de 10^{-13} M.
(4) Soluția este un foarte bun conductor de electricitate.
(5) Soluția pare alunecoasă la pipăit.

Răspuns : (4).

2. Care dintre următoarele afirmații ar fi corectă atît pentru soluții puternic acide, cît și pentru soluții puternic bazice?

(1) Soluția are o concentrație de ioni de hidrogen de 10^{-7} M.
(2) Soluția colorează turnesolul în roșu.
(3) Soluția are un gust acru.
(4) Soluția este un foarte bun conductor de electricitate.
(5) Soluția reacționează cu Mg cu degajare de hidrogen.

Răspuns: (4).

3. Dacă se bănuiește că o soluție necunoscută ar conține acid azotic, clorhidric sau sulfuric diluat, se poate identifica precis acidul sulfuric prin adăugarea căreia din următoarele substanțe?

(1) $NH_3(aq)$ pentru a forma $NH_4^+(aq)$.
(2) Un indicator pentru determinarea $[H^+]$.
(3) O picătură de soluție de $AgNO_3$ pentru a vedea dacă se formează un precipitat.
(4) O soluție de CH_3COONa pentru a se forma $CH_3COOH(aq)$.
(5) O soluție de $Ba(NO_3)_2$ pentru a vedea dacă se formează un precipitat.

Răspuns: (5).

4. Se dă o soluție de HCl 0,1 M.

(1) Cît este $[H^+]$?
(2) Cît este $[OH^-]$?

Răspuns

(1) $HCl \rightleftharpoons H^+(aq) + Cl^-(aq)$
Dacă presupunem că HCl este 100% disociat, atunci
$[H^+] = 0{,}1$ moli/litru.

(2) $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$
Deci

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13} \text{ moli/litru.}$$

5. Se dă o soluție de NaOH 0,01 M.

(1) Cît este $[OH^-]$?
(2) Calculați pe $[H^+]$.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

(1) Dacă presupunem că NaOH este disociat 100%, atunci
$[OH^-] = 10^{-2}$ moli/litru

(2) $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$
$[H^+] = 10^{-12}$ moli/litru.

6. S-a găsit că $[H^+]$ a unei soluții 0,1 M a unui acid slab, HF, este $8{,}2 \times 10^{-3}$ M. Fie ca următoarea reacție să reprezinte reacția unui acid slab cu apa.

$$HF \rightleftharpoons H^+(aq) + F^-(aq)$$

(1) Care este concentrația ionului fluorură, $F^-(aq)$?

(2) Scrieți expresia constantei de echilibru, K_a, și aflați valoarea sa numerică.

Răspuns

(1) $[H^+] = [F^-] = 8{,}2 \times 10^{-3}$ moli/litru

(2) $K_a = \dfrac{[H^+][F^-]}{[HF]} = \dfrac{(8{,}2 \times 10^{-3})\,(8{,}2 \times 10^{-3})}{10^{-1}} = 6{,}7 \times 10^{-5}$

7. Se dizolvă patru grame de NaOH(s) în cantitatea exactă de apă necesară pentru a obține 1 litru de soluție.

(1) Care este concentrația molară a soluției?

(2) Cît este $[OH^-]$?

(3) Cît este $[H^+]$?

Răspuns

(1) $\dfrac{4\text{ g/litru}}{40\text{ g/mol}} = 0{,}1\ M$

(2) $[OH^-] = 0{,}1$ moli/litru $= 0{,}1\ M$

(3) $[H^+] = \dfrac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13}\ M$

8. Calculați $[H^+]$ în soluțiile formate prin amestecarea a 100 ml HNO_3 1,00 M cu

(1) 100 ml KOH 0,100 M

(2) 100 ml KOH 0,990 M

(3) 100 ml KOH 1,010 M

Răspuns

(1) În fiecare soluție molaritatea va fi redusă la jumătate:
$[H^+]$ inițial $= 0{,}500$
$[OH^-]$ inițial $= 0{,}050$
$[H^+]$ final $= 0{,}500 - 0{,}050 = 0{,}450$

Scanned with OKEN Scanner

(2) La fel, molaritățile vor fi reduse la jumătate.

$[H^+]$ inițial $= 0{,}500$

$[OH^-]$ inițial $= 0{,}495$

$[H^+]$ final $= 0{,}500 - 0{,}495 = 0{,}005 = 5 \times 10^{-3}$

(3) Și aici, molaritățile vor fi reduse la jumătate.

$[H^+]$ inițial $= 0{,}500$

$[OH^-]$ inițial $= 0{,}505$

$[OH^-]$ final $= 0{,}505 - 0{,}500 = 0{,}005$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{5 \times 10^{-3}} = 2 \times 10^{-12}\ M$$

9. Să considerăm reacția

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

Folosind principiul lui Le Chatelier, stabiliți dacă $[H^+]$ va fi mai mare sau mai mică dacă în amestecul de reacție se dizolvă acetat de sodiu, $NaCH_3COO$. Justificați răspunsul.

Răspuns

$[H^+]$ va fi mai mică. Cînd se dizolvă $NaCH_3COO$, crește $[CH_3COO^-]$. Aceasta va perturba condiția de echilibru și va provoca o reacție de anulare parțială pentru a reduce $CH_3COO^-(aq)$. O asemenea reacție va consuma $H^+(aq)$.

10. Cîți mililitri de HCl 0,02 *M* sînt necesari pentru a reacționa total cu 100 ml NaOH 0,01 *M*?

Răspuns

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O$$

Un mol de HCl reacționează cu un mol de NaOH

$$\frac{100 \text{ ml}}{1000 \text{ ml/litru}} \times \frac{0{,}01 \text{ moli}}{\text{litru}} = 0{,}001 \text{ moli NaOH}$$

Cei 0,001 moli de NaOH vor consuma 0,001 moli de HCl. Cantitatea necesară de HCl care conține 0,001 moli este

$$\frac{0{,}001 \text{ moli}}{0{,}02 \text{ moli/litru}} \times \frac{1\,000 \text{ ml}}{\text{litru}} = 50 \text{ ml HCl}$$

11. Dacă se adaugă 100 ml HNO_3 0,020 *M* la 100 ml $Ba(OH)_2$ 0,110 *M*, cît este $[H^+(aq)]$ la echilibru în soluția care rezultă?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Molaritatea ambelor soluții va fi redusă la jumătate.

$[H^+]$ inițial $= 0{,}010$

$[OH^-]$ inițial $= 0{,}110$

$[OH^-]$ final $= 0{,}110 - 0{,}010 = 0{,}100\ M$

Deoarece $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13}$$

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 15

OXIDARE ŞI REDUCERE

SCOP ŞI METODICĂ

Ca formă generală, Capitolul 15 se aseamănă destul de mult cu Capitolul 14. Se pleacă din nou de la un grup de observaţii relativ simple implicînd fenomene uşor de măsurat (adică potenţiale de celulă); se caută un mijloc de a sistematiza aceste observaţii; se adoptă definiţii destul de arbitrare, cum sînt acelea de agent oxidant, acid, stare de oxidare etc.; apoi, se sistematizează valorile (tabel cu valorile lui $E°$) şi se folosesc noţiunile pe care le-am definit pentru a face previziuni care pot fi verificate experimental. Aşa cum se menţionează în paragraful *Discutarea principiilor de bază*, prezicerile noastre sînt uneori valabile (de exemplu în reacţia dintre HI cu Zn), dar alteori sînt greşite, ca în reacţia dintre HI şi Ag. Dacă prezicerile noastre sînt greşite, înseamnă că am extins modelul dincolo de limitele sale de aplicabilitate şi trebuie să căutăm noua variabilă care a devenit determinantă şi care a fost neglijată în tratarea noastră iniţială.

În general, definiţiile noţiunilor de oxidare, reducere, anion, cation, anod şi catod sînt mult mai precise decît definiţiile pentru acid şi bază. Constatăm, totuşi, că acest capitol este plin de convenţii arbitrare, ca, de exemplu, semnul lui $E°$ într-un proces dat, regulile de calcul ale stării de oxidare etc. Din fericire regulile sînt acceptate în general, dar aceasta nu le face mai puţin arbitrare. Înainte de toate, ele sînt însă *foarte utile*.

Încercaţi să lămuriţi pe elev asupra diferenţei dintre convenţie, model şi rezultatul experimental. Curentul electric trece de la un electrod la altul; acesta este un fapt. Reprezentăm acest proces, care generează curentul, prin reacţii de semicelulă la fiecare electrod; acesta este modelul nostru. Denumim electrodul, la care se presupune că ar avea loc pierderea de electroni, anod; aceasta este o convenţie. Primul punct nu se pretează la discuţii sau compromisuri; rezultă din observaţii. Cel de al doilea punct, care se referă la model, este concordant cu faptele observate, dar nu reprezintă unica posibilitate. Putem imagina şi alte modele care să explice observaţiile. De exemplu, distribuţia sarcinilor în speciile chimice poate să nu fie cea indicată în reacţiile de semicelulă. Procesele de transfer de electroni pot fi imaginate în cu totul alt mod decît aşa cum le-am scris. La reducerea ionului de permanganat spunem că numărul de oxidare al Mn este $+7$, deşi nimeni nu crede că manganul are efectiv această sarcină. O convenţie de tipul definiţiei anodului are caracterul cel mai arbitrar şi este, de obicei, strîns legată de modelul pe care l-am ales.

Scanned with OKEN Scanner

În acest capitol stabilim coeficienții reacțiilor de oxidare-reducere folosind reacțiile de semicelulă. Starea de oxidare este prezentată în Manual, dar nu este folosită ca o metodă de stabilire a coeficienților. Dacă vreți să folosiți ambele metode, realizați un start bun.

REZUMAT

Procesul care are loc într-o celulă electrochimică este analizat pe baza a două reacții de semicelulă. Pierderea și cîștigul de electroni în fiecare reacție parțială (15-1) sînt prezentate ca un tip de oxidare și de reducere.

Noțiunile dezvoltate pentru semicelule sînt aplicabile la procesele electrochimice care au loc într-o singură soluție (15-2) și sînt ilustrate prin exemple.

Multe procese de oxidare-reducere sînt convenabil tratate prin competiția pentru electroni (15-3). O analiză mai detaliată a celulei electrochimice ne permite să evaluăm competiția pentru electroni prin tensiunea celulei.

Paragraful 15-4 dezvoltă analogia cu apa pentru unitățile de măsură electrice. Analogia servește ca introducere pentru paragrafele următoare.

În paragraful 15-5 aflăm că *tensiunea unei celule* arată dacă la echilibru vor fi favorizați reactanții sau produșii de reacție. Tensiunea este dependentă de concentrație. Tensiunile diferitelor celule sînt aditive. Această observație duce la recunoașterea *potențialelor de semicelulă* care pot fi însumate pentru a da potențialele celulelor.

Potențialele de semicelulă pot fi ușor măsurate și tabelate, dacă se acceptă anumite convenții experimentale arbitrare (semicelula de H_2 este 0,00 volt, iar valorile se raportează la o concentrație (sau activitate) egală cu unitatea) (15-5).

Tabelele cu potențialele de semicelulă ne permit să prezicem condițiile de echilibru și tensiunile celulelor (15-6).

Acumulatoarele, celulele electrochimice și coroziunea reprezintă unele exemple de aplicații practice ale electrochimiei (paragrafele 15-7 și 15-8).

Electroliza este discutată pe scurt (15-9) și cantitativ pe baza legilor lui Faraday (15-10).

Stabilirea coeficienților de oxido-reducere se discută folosind metoda semicelulei și prin calculul direct (15-11).

Paragraful 15-12 introduce stările de oxidare și insistă asupra naturii lor arbitrare.

În paragraful 15-13 se face o recapitulare.

NOȚIUNI NOI

1. Reacția de semicelulă aplicată la descrierea unei celule electrochimice.
2. Transferul de electroni ca mijloc de exprimare a oxidării și reducerii.
3. Potențialele de celulă și competiția pentru electroni.
4. Tabele cu potențiale de oxidare și utilizarea lor în prezicerea reacțiilor.
5. Stabilirea coeficienților ecuațiilor de oxido-reducere.
6. Semnificația stării de oxidare.

Scanned with OKEN Scanner

PROGRAM ŞI MATERIALE AJUTĂTOARE

Timp sugerat-13 zile

Paragraful din text	Tema şi alte lucrări	Exerciţii	Probleme		
			Uşoare	Medii	Grele
	Exp. 34. Introducere în oxido-reducere				
15-1	Celule electrochimice		1	2–4	5
15-2	Oxido-reducerea într-un pahar		6	7, 8	
15-3	Competiţia pentru electroni	1			9
15-4	Volţi, Amperi şi Coulombi		10	11–13	
15-5	Tensiunea unei celule şi tendinţa de a ceda electroni			25	17
15-6	Prezicerea reacţiilor redox	2–5	21–24	14, 15, 18	16, 19, 20
15-7	Acumulatoare şi celule electrochimice		33		
	Exp. 35. Coroziunea fierului				
15-8	Coroziunea fierului				
15-9	Procesul electrolitic	6			
	Exp. 36. Electrodepunerea cuprului şi argintului				
15-10	Relaţii cantitative în electroliză		32	31	26, 34–36
15-11	Stabilirea coeficienţilor ecuaţiilor de oxido-reducere	7–9		28–30	
15-12	Numerele de oxidare	10, 11		27	
15-13	Recapitulare				

TRATARE

Urmează

Exp. 34 INTRODUCERE ÎN OXIDARE-REDUCERE

15–1. Chimia celulelor electrochimice

Tema centrală a întregului capitol este sistematizarea observaţiilor experimentale, prin elaborarea unui formalism util, dar oarecum arbitrar. În acest paragraf ne ocupăm cu rezultatele experimentale care constituie baza întregului capitol. Puteţi prezenta celula de Cu-Ag descrisă la p. 294 Corelaţi dispozitivele reale cu Figurile 15-1 şi 15-2. Apoi, convingeţi-vă că elevul îşi dă seama că varianta schematizată în Figura 15-3 este exact la fel cu dispozitivul descris înainte. Tot timpul se vor folosi reprezentările simplificate.

Un alt rezultat al demonstraţiei este găsirea unei definiţii a oxidării bazată pe pierderea de electroni. Poate vi se va părea util să scoateţi în evidenţă că acest cuvînt, oxidare, provine din procese implicînd combinarea cu oxigenul. Arderea Mg în O_2 va fi evident considerată ca o oxidare. Elementele Mg şi O_2 se combină pentru a forma Mg^{2+} şi O^{2-}, cu o reţea de tipul NaCl. Cînd se oxidează magneziul se formează Mg^{2+} din Mg prin *pierderea* de electroni. Putem, deci, acum să facem generalizarea într-un sens destul de formal.

Scanned with OKEN Scanner

Acest paragraf mai este important și pentru definirea unor termeni. De exemplu, avînd deosebită grijă să evităm convenția atribuirii unui semn oricărui electrod, putem ocoli o problemă care încurcă frecvent pe elevi — și anume, ionii pozitivi se deplasează spre electrodul „pozitiv" și ionii negativi se deplasează spre electrodul „negativ". Această problemă poate produce încurcături și dă rezultate minore; evitați dacă se poate să o prezentați elevului.

Nomenclatura folosită în reacțiile de oxidare-reducere poate crea confuzii. Iată două metode mnemotehnice care pot fi folositoare.

(1) Anionii sînt ioni negativi

A N I O N I
O E
N G
I A
T
I
V
I

(2) Oxidarea are loc la
Anod
(ambele sînt vocale)

Reducerea are loc la
Catod
(ambele sînt consoane)

Scoateți în evidență că *tensiunea unei celule* arată condițiile care predomină la echilibru. Această noțiune este necesară în paragrafele următoare.

15—2. Reacții de oxidare-reducere într-un pahar

Menționați că reacția dintre cupru și azotat de argint a fost efectuată în condiții destul de speciale în paragraful 15-1, dar că reacția va decurge la fel de bine într-un pahar obișnuit. Continuăm să considerăm că este *convenabilă* utilizarea ideilor despre reacțiile de semicelulă pe care le-am dezvoltat în paragraful 15-1. Denumirile și noțiunile sînt în continuare aplicabile. Observațiile noastre și formalismul se extind oarecum dincolo de experiențele inițiale.

Reacția dintre Zn și H^+, folosită pentru a caracteriza experimental un acid, este ușor interpretată prin oxidare și reducere. Schemele noastre formale se confirmă pe o bază experimentală comună. Insistați asupra aspectelor experimentale ale acestui paragraf; reamintiți că noi facem experiențe pentru a obține date pe care, după aceea, le vom aranja într-un mod sistematic. Experiențele sînt ușor de efectuat și de interpretat. Asta înseamnă că nu este greu de stabilit care reactanți vor da produșii de reacție respectivi în anumite condiții date.

15—3. Competiția pentru electroni

Reprezentăm două metale în competiție pentru *electroni* și așezăm metalele în ordinea capacității lor de *a pune electroni în libertate*. Remarcați din nou că, făcînd astfel, aranjăm observațiile într-un mod sistematic. Treptat

Scanned with OKEN Scanner

se completează un tabel cu asemenea relații. El exprimă o regularitate. Pe baza tabelului putem face preziceri utile, exact așa cum am făcut și la acizi. Lista stabilită în acest paragraf este calitativă; lista cantitativă va veni mai tîrziu.

15–4. Volți. Amperi și Coulombi

Acest paragraf are drept scop să dea un anumit sens celor trei termeni folosiți pentru măsurarea electricității. Probabil că elevii cunosc primul cuvînt, volți, dar probabil că fac confuzii în privința semnificației lui. Se folosește analogia cunoscută: presiunea apei — debitul de apă. Ar putea fi interesant de menționat faptul că toate unitățile de electricitate sînt denumite în onoarea unor oameni de știință care au studiat electricitatea.

15–5. Tensiunea unei celule electrochimice și tendința de a ceda electroni

Acest paragraf începe cu comparații separate a două reacții la electrod, cu electrodul de referință de hidrogen. Problema departajării unei cantități fizice măsurate, cum este potențialul unei celule, între două componente, pentru a obține valori pentru cele două componente imaginate (în cazul de față cei doi electrozi) este o problemă uzuală, dar dificilă, în chimie. Același gen de probleme se pune la măsurarea razelor ionice, a căldurilor ionice ale soluțiilor și la o serie de alte mărimi. Pentru a rezolva problema se folosesc diverse metode; în acest caz particular, s-a hotărît în mod *arbitrar* să fixăm valoarea potențialului electrodului de $H_2 \rightleftharpoons 2\,H^+ + 2\,e^-$ ca fiind egală cu 0,00 volți și să raportăm toate celelalte valori la această valoare de referință. Aceasta este o convenție *comodă* și *arbitrară*. Ea nu are nici o semnificație absolută.

Sînt necesare unele precauții la însumarea valorilor potențialelor implicate la fiecare semicelulă, în anumite cazuri speciale. Astfel, numărul de electroni implicați în fiecare reacție parțială trebuie să fie același. Vezi, de exemplu, paragraful *Discutarea principiilor de bază*, p. 452, pentru modul în care se obține valoarea pentru procesul $Cr \longrightarrow Cr^{3+} + 3\,e^-$ din valorile proceselor $Cr \longrightarrow Cr^{2+} + 2\,e^-$ și $Cr^{2+} \longrightarrow Cr^{3+} + e^-$.

Insistați asupra utilității principiului lui Le Chatelier la considerarea efectelor concentrației asupra potențialului celulei. Deoarece potențialul arată condițiile de echilibru și deoarece modificările concentrației alterează condițiile de echilibru, modificările concentrației vor avea un efect *previzibil* asupra potențialului. Ilustrarea acestui lucru folosind o baterie uscată de lanternă ar putea fi utilă. Potențialul este mare cînd concentrațiile sînt departe de condițiile de *echilibru* ale pilei, însă *scade treptat pînă ajunge la potențial zero cînd s-au atins condițiile de echilibru*. Deoarece concentrația este o variabilă importantă în determinarea potențialului, trebuie să fixăm în mod arbitrar valorile concentrației tuturor componentelor celulelor, dacă vrem să facem o comparație realistă a valorilor $E°$ pentru diferite reacții. Din acest motiv, valorile $E°$ indicate mai departe în tabele se bazează pe o celulă în care *concentrația efectivă* a fiecărui ion pe suprafața electrodului solid este de un mol/litru. Folosind această convenție, putem compara procese

Scanned with OKEN Scanner

chimice diferite în condiții astfel alese încît concentrația să nu mai fie o variabilă. Detalii asupra măsurărilor vor fi expuse mai tîrziu.

Nu vă faceți probleme cu semnele. Se acceptă, în general, că o valoare pozitivă a lui $E°$ înseamnă că în ecuația la echilibru, așa cum este scrisă (de exemplu, $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2\ e^-$; $E° = +0{,}76$ volți) produșii de reacție vor fi în cantitate mai mare decît reactanții. Dacă se inversează ecuația și se scrie $Zn^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Zn$, atunci $E°$ al procesului astfel scris este *negativ*. Aceasta înseamnă că, la echilibru, vor predomina reactanții. Menționați ca să se știe precis că Tabelul 15-2 din Manual se aplică doar la soluții, în care speciile ionice sînt 1 M. Această convenție este aproape universală.

Recurgeți la cîteva întrebări practice pentru a vă asigura că elevii pot să calculeze corect valoarea reală a lui $E°$ pentru o ecuație dată. Această deprindere este necesară în tot restul acestui capitol și este frecvent folosită în capitolele următoare, descriptive.

Problema 17, sau alte probleme de același fel, este utilă pentru a demonstra că alegerea unui potențial zero pentru reacția la electrodul de hidrogen nu influențează valorile reale ale potențialului celulei.

15–6. Prezicerea reacțiilor redox

Un număr mare de exerciții va fi, de asemenea, util pentru fixarea principalei probleme a acestui paragraf. Dacă $E°$ al procesului global este pozitiv, la echilibru vor predomina produșii de reacție, atunci cînd concentrațiile sînt suficient de apropiate de cele folosite în tabel. Dacă $E°$ este negativ, la echilibru vor predomina reactanții. Dacă $E°$ este zero, procesul se află la echilibru cînd concentrațiile sînt cele folosite în tabel. Elevul trebuie să fie capabil să folosească cu ușurință Tabelul 15-2.

Nu tot ce zboară se mănîncă! Uneori, variabile, cum ar fi concentrațiile, pot diferi considerabil de cele folosite în tabel. De aceea, prezicerile făcute pe baza tabelului, fără a considera și alți factori, pot fi greșite. Un asemenea exemplu este reacția Ag cu H^+ dată în acest paragraf; un alt exemplu este acțiunea HBr asupra cuprului, $2\ HBr + Cu \rightleftharpoons 1/2\ H_2 + H^+ + CuBr_2^-$. În fine, încă un exemplu este dizolvarea aurului în apa regală. Valoarea $E°_{real}$ pentru acțiunea HNO_3 asupra aurului este negativă. Așa cum este scris, procesul nu ar trebui să aibă loc (la concentrații standard).

$$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3\ e^-$$

$$4\ H^+ + 2\ NO_3^- + 2\ e^- \rightleftharpoons N_2O_4 + 2\ H_2O \qquad E° = -1{,}50 \text{ volți}$$

$$E° = +0{,}80 \text{ volți}$$

$$12\ H^+ + 6\ NO_3^- + 2\ Au \rightleftharpoons 2\ Au^{3+} + 3\ N_2O_4 + 6\ H_2O$$

$$E°_{real} = -0{,}70 \text{ volți}$$

Totuși, concentrația de Au^{3+} este micșorată prin formarea ionului complex $AuCl_4^-$. Reacția are loc.

$$2\ Au + \underbrace{6\ HNO_3 + 8\ HCl}_{\text{din apa regală}} \rightleftharpoons 2\ H^+ + 2\ AuCl_4^- + 3\ N_2O_4 + 6\ H_2O$$

Valoarea lui $E°$ care trebuie luată în considerare este cea a proceselor reale care au loc. Acestea pot diferi de valorile din Tabel. Alte exemple mai com-

Scanned with OKEN Scanner

plicate sînt date în paragraful *Discutarea principiilor de bază*. Sistemele de corelare nu înlocuiesc necesitatea de a gîndi și de a experimenta.

Deoarece am arătat că $E°$ este corelat cu starea de echilibru și deoarece și K măsoară același lucru, vreunul din elevi ar putea presupune că există o relație între $E°$ și K. Ea este dată în paragraful *Discutarea principiilor de bază*, fără deducerea termodinamică, prea complicată pentru a fi necesară acum.

REACȚII REDOX SPONTANE

15—7. Acumulatoare și celule electrochimice

Acest paragtaf prezintă unele aplicații ale reacțiilor studiate mai înainte. Se indică modul în care se aplică factorii economici și practici. Astfel, oricare pereche de reacții de electrod din Tabelul 15—2 poate fi efectuată într-o pilă. Unele sînt însă mai bune și mai ieftine decît celelalte. O pilă bună ar trebui să fie ieftină, cu viață lungă, ușor de regenerat, să producă multă energie/kg de masă, să mențină o tensiune constantă, să nu producă substanțe toxice și să lucreze pe un interval larg de condiții de temperatură și presiune. Una din principalele preocupări actuale în privința noilor pile este de a îmbunătăți raportul energie/masă al acumulatorului de plumb/oxid de plumb. El este prea greu pentru vehiculele spațiale sau pentru automobilele alimentate cu energie electrică. Vezi *Material suplimentar*.

Pilele de combustie reprezintă o nouă încercare de a mări randamentul de utilizare al combustibilului. Aceste dispozitive au avut destul de mult succes în modelele de laborator. Pînă în prezent nu au fost realizate aplicații pe scară largă.

Urmează
Exp. 35 COROZIUNEA FIERULUI

15—8. Coroziunea fierului, o reacție redox nedorită

Acest paragraf arată cum activitatea electrochimică poate distruge (coroziune) sau proteja un metal, interpunînd o altă sursă de electroni (protecție catodică).

Ruginirea fierului nu este o simplă reacție a fierului cu oxigenul, care să dea oxid de fier. Cel mai bine este de a urma modul de tratare din Manual și de a evita să scrieți vreo ecuație. Descrieți doar ceea ce se întîmplă și cum pot fi explicate aceste observații. În cazul în care scrieți o ecuație, explicați că aceasta nu exprimă mecanismul reacției.

REACȚII REDOX NESPONTANE

15—9. Procesul electrolitic

Aici se descrie o altă aplicație practică a indicațiilor din Tabelul 15—2. Materialul din acest paragraf poate fi corelat convenabil cu materialul despre celule (paragraful 15—5). Referiți-vă la această discuție înainte de a trata paragraful 15—9.

Scanned with OKEN Scanner

Electroliza se folosește în diverse moduri. Se descrie purificarea metalelor. Paragraful următor relatează producerea de sodiu, clor, magneziu și aluminiu. Printre alte substanțe chimice preparate electrochimic sînt $KMnO_4$, pigmenți, ca albul de plumb (carbonat bazic de plumb) și galben de crom (cromat de plumb), H_2O_2, F_2, NaOH și H_2. De asemenea, sînt și cîteva substanțe organice care sînt oxidate sau reduse electrolitic. Unii dintre acești produși sînt sorbitolul (din glucoză), hidrocarburile (din cetone) și alcoolii (din aldehide și cetone). Un avantaj al metodei electrolitice este selectivitatea sa. Reacțiile nedorite pot fi suprimate printr-un control riguros al potențialului.

Depunerea electrolitică (electrodepunerea) este o a doua aplicație principală a electrolizei. Aceasta este exact același lucru ca și exemplul de purificare a cuprului, cu excepția că metalul este depus pe un obiect făcut dintr-un alt metal. Depunerea electrolitică este făcută în scopuri estetice sau de protecție împotriva coroziunii. Cele două exemple pe care elevii le cunosc cel mai bine sînt părțile ornamentale cromate ale automobilelor și oțelul cositorit pentru „vasele cositorite". Bijuteriile și tacîmurile sînt deseori argintate și multe garnituri și șuruburi inoxidabile sînt acoperite cu cadmiu.

Dizolvarea anodică sau electroformarea este într-un fel inversul depunerii electrolitice. Dizolvarea anodică se bazează pe acțiunea dizolvantă la anod, în locul efectului de depunere la catod. Prin această acțiune chimică, metalele sau aliajele greu de prelucrat pot fi formate cu toleranțe mici. Pot fi realizate piese foarte fine, fără tensiune, cu o suprafață fin polizată, într-o singură operație. Unele metale prelucrate în acest mod sînt piesele din beriliu, wolfram sau molibden pentru motoarele de rachetă.

Urmează

Exp. 36 MOLI DE CUPRU, MOLI DE ARGINT ȘI MOLI DE ELECTRONI IMPLICAȚI ÎN CURSUL ELECTROLIZEI

15—10. Relații cantitative în electroliză

Semnificația legilor lui Faraday devine mai evidentă dacă se interpretează legile prin teoria atomică. Dacă sarcina electrică poate „număra" atomii (așa cum afirmă legile lui Faraday), atunci sarcina electrică trebuie să fie furnizată sub formă de „pachete". De la această noțiune mai este doar un pas pînă la a asocia unitatea de sarcină cu o particulă fundamentală.

Experiența 36 îi dă elevului posibilitatea de a verifica legile lui Faraday. Aceste relații ale lui Faraday conferă posibilitatea de a corela cantitatea de electricitate cu masa. Totodată, ele ilustrează din nou variația energiei de la o formă (electrică) la alta (chimică).

15—11. Stabilirea coeficienților ecuațiilor de oxidare-reducere

Nu există o unică metodă corectă de a stabili coeficienții ecuațiilor redox. Aici sînt prezentate trei metode. Procedeele aplicate în fiecare caz nu mai au nevoie de alte comentarii; ele se bazează pe conservarea sarcinii și a masei într-un proces real. Dacă exemplul este destul de simplu, este sufi-

Scanned with OKEN Scanner

cient calculul simplu. Astfel, combinînd ecuațiile reacțiilor de la fiecare electrod în parte se obține ecuația globală cu coeficienții respectivi.

În cursul acestui paragraf, reamintiți elevului că stabilirea coeficienților unei ecuații nu este un scop în sine. Acest lucru se face pentru a exprima corect faptele experimentale: conservarea masei, conservarea energiei și transformarea anumitor reactanți în anumiți produși de reacție. Există și scheme de determinare a coeficienților necesari pentru a conserva masa și sarcina. Vezi paragraful *Discutarea principiilor de bază*.

15—12. Numerele de oxidare

Numerele de oxidare reprezintă o metodă convenabilă de a ne referi la starea chimică a elementelor. Ele sînt extrem de utile pentru elementele tranziționale care în mod normal au mai multe stări de oxidare. Sistemul de nomenclatură Stock se bazează pe utilizarea numerelor de oxidare. Și un elev începător poate să folosească aceste numere pentru a stabili dacă într-o reacție s-a produs o oxidare sau o reducere. Cînd numărul de oxidare a devenit mai pozitiv, atomul respectiv s-a oxidat. În fine, numerele de oxidare sînt deseori folosite la stabilirea coeficienților ecuațiilor redox. În paragraful *Discutarea principiilor de bază* se dă un exemplu de acest tip.

Natura arbitrară a numerelor de oxidare nu mai necesită comentarii. Mai ales, în cazul numerelor elementelor constitutive ale ionilor oxigenați sau complecși. Este foarte probabil că un ion Na^+ din NaCl topită a pierdut un electron. Este puțin probabil însă că un atom de Mn din MnO_4^- să fi pierdut 7 electroni, deși numărul său de oxidare este +7. Remarcați că am plasat semnul plus (sau minus) în fața cifrei numărului de oxidare. Semnul se așează, în schimb, după cifră în simbolurile sarcinilor ionice.

15—13. Recapitulare

MATERIAL SUPLIMENTAR

Articole

„Automobilul electric", *Scientific American*, Oct. 1966, p. 34—40. Acest articol descrie diverse tipuri de acumulatoare și prezintă unele date despre automobilul electric.

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Ed. a 2-a, John Wiley, N.Y., 1963—1966, vol. 3, p. 98—270. Multe detalii despre acumulatoare. Celulele de combustie sînt tratate, la p. 139—159.

DISCUTAREA PRINCIPIILOR DE BAZĂ

REACȚIILE DE OXIDARE-REDUCERE

Se poate menționa arderea Mg în O_2 (oxidarea tradițională) cu formare de Mg^{2+} și O^{2-}, care se găsesc într-o rețea de tipul clorurii de sodiu (ionii de Mg^{2+} înlocuiresc Na^+, iar cei de O^{2-} înlocuiesc ionii de Cl^-), pentru a lămuri raționamentul făcut într-una din definițiile date în acest capitol. Dacă într-o

Scanned with OKEN Scanner

reacție se pierd electroni, se spune că s-a produs o oxidare; dacă într-o reacție se cîștigă electroni, se spune că a avut loc o reducere. Dacă utilizarea celulelor electrochimice pentru introducerea noțiunii de oxidare-reducere vă pare curioasă, dată fiind experiența dumneavoastră, puteți utiliza oricare alte procedee prin care se pot acumula tot atît de ușor informații experimentale *cantitative* asupra acestui subiect. Amintiți-vă că o celulă electrochimică este pur și simplu un proces de oxidare-reducere efectuat în condiții speciale. Obiectivul nostru fundamental este sistematizarea datelor astfel obținute.

DEFINIȚIILE OXIDĂRII ȘI REDUCERII

Veți observa că atît Manualul, cît și Ghidul, au avut o deosebită grijă să *nu* spună în mod banal că „oxidarea este o pierdere de electroni" sau, mai general, că oxidarea-reducerea înseamnă transfer de electroni. În plus, mai există și implicația că „oxidarea-reducerea înseamnă o modificare a stării de oxidare". Tratăm toate aceste noțiuni cu grijă, deoarece există reacții pe care toată lumea le acceptă ca exemple de oxidare, dar la care ne punem efectiv întrebarea dacă s-au transferat cu adevărat electroni. Să examinăm reacția

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$$

Nu puteți argumenta că azotul dă vreun electron oxigenului, deoarece momentul de dipol al NO este foarte mic (0,15 D). Pentru a explica acest tip de reacție, folosiți ambele noțiuni discutate și arătați că *fiecare* în parte este doar un mod de descriere al oxidării și reducerii.

ASPECTELE TERMOCHIMICE ALE PROCESELOR DINTR-O CELULĂ

În discuțiile anterioare (p. 372 și 373) am observat că echilibrul dintre stabilitate și dezordine este determinant pentru producerea spontană a unei reacții. Echilibrul este reprezentat prin ecuația

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

iar ΔG este numit energia liberă. Un proces spontan la presiune și temperatură constante are o valoare negativă a lui ΔG.

Putem folosi relația dintre $E°$ și K pentru a arăta unele calcule cantitative. Folosiți ecuația

$$\log K = \frac{nE°}{0{,}0591}$$

care este valabilă la 25°C, temperatură la care sînt date valorile lui $E°$. În această ecuație n este egal cu numărul de electroni implicați în reacțiile de la fiecare electrod, care pot fi însumate pentru a obține ecuația globală a celulei.

Să aplicăm acum această ecuație la reacția prezentată în paragraful 15-3. Această reacție ajunge la o stare de echilibru cînd sînt prezente cantități destul de mari atît de reactanți, cît și de produși de reacție.

$$Co(s) + Ni^{2+} \rightleftharpoons Co^{2+} + Ni(s)$$

Scanned with OKEN Scanner

Din Tabelul 15—2 găsim

$$\begin{array}{rll} \mathrm{Co(s)} \longrightarrow \mathrm{Co^{2+}} + 2\,e^- & E^\circ = +\,0{,}28 \text{ volți} \\ \mathrm{Ni(s)} \longrightarrow \mathrm{Ni^{2+}} + 2\,e^- & E^\circ = +\,0{,}25 \text{ volți} \\ \hline \mathrm{Co(s)} + \mathrm{Ni^{2+}} \rightleftharpoons \mathrm{Co^{2+}} + \mathrm{Ni(s)} & E^\circ_{\text{global}} = +\,0{,}03 \text{ volți} \end{array}$$

În reacția globală din celulă sînt implicați doi electroni. Aplicînd ecuația noastră, rezultă

$$\log K = \frac{2 \times 0{,}03}{0{,}0591} = \frac{2 \times 0{,}03}{0{,}06} = 1$$

Această valoare a lui K este concordantă cu observația că, la echilibru, nu există un exces considerabil de produși de reacție sau de reactanți.

Pentru comparație, să-l calculăm pe K al următoarei reacții:

$$\mathrm{Zn(s)} + \mathrm{Cu^{2+}} \rightleftharpoons \mathrm{Zn^{2+}} + \mathrm{Cu(s)}$$

la care găsim experimental că starea de echilibru favorizează în mare măsură produșii de reacție. Din Tabelul 15—2 din Manual obținem:

$$\begin{array}{rll} \mathrm{Zn(s)} \longrightarrow \mathrm{Zn^{2+}} + 2\,e^- & E^\circ = +\,0{,}76 \text{ volți} \\ \mathrm{Cu(s)} \longrightarrow \mathrm{Cu^{2+}} + 2\,e^- & E^\circ = -\,0{,}34 \text{ volți} \\ \hline \mathrm{Zn(s)} + \mathrm{Cu^{2+}} \rightleftharpoons \mathrm{Zn^{2+}} + \mathrm{Cu(s)} & E^\circ = +\,1{,}10 \text{ volți} \end{array}$$

Substituind în ecuația lui K rezultă

$$\log K = \frac{2 \times 1{,}10}{0{,}0591} = 35{,}5$$

$$K = 10^{35.5}$$

sau aproximativ 3×10^{35}. Această valoare foarte mare a lui K concordă cu observațiile noastre experimentale.

Deoarece valorile lui E° (Capitolul 15), cît și valorile lui K (Capitolul 13) arată condițiile de echilibru, pare logic ca ele să fie corelate cu valoarea lui ΔG. Această ipoteză se confirmă în cazul în care considerăm un proces în condiții destul de particulare.

Simpla observare a ecuației

$$\mathrm{Cu} + 2\,\mathrm{Ag^+} \rightleftharpoons \mathrm{Cu^{2+}} + 2\,\mathrm{Ag} + \text{căldură}$$

și aplicarea principiului lui Le Chatelier arată că o concentrație mare de $\mathrm{Ag^+}$ și o concentrație mică de $\mathrm{Cu^{2+}}$ va mări tendința ca următorul proces să aibă loc:

$$\mathrm{Cu} + 2\,\mathrm{Ag^+} \longrightarrow 2\,\mathrm{Ag} + \mathrm{Cu^{2+}}$$

Este deci clar că se poate utiliza ΔG pentru a compara stările de echilibru într-o serie de procese chimice *doar dacă* se realizează o anumită concordanță a concentrațiilor în fiecare proces. Deoarece E° s-a definit prin unități de concentrație de ioni, pare logic să comparăm valorile ΔG cînd toți termenii de concentrație efectivă sînt egali cu unitatea (1 mol/litru) și toate presiunile efective de gaze sînt egale cu o atmosferă. Valoarea lui ΔG măsurată în

Scanned with OKEN Scanner

aceste condiții este numită ΔG° și este corelată cu constanta de echilibru a sistemului prin ecuația

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -(RT)(2{,}303 \log K)$$

în care K este valoarea constantei de echilibru, R este constanta gazelor (2 cal. $mol^{-1} \cdot grad^{-1}$) și T este temperatura absolută. Pentru procesul

$$Cu(s) + 2\ Ag^+(aq) \rightleftarrows 2\ Ag(s) + Cu^{2+}(aq)$$

putem scrie $\Delta G^\circ = -2{,}303\ RT \log \dfrac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}$. Variația energiei libere, ΔG°, este corelată cu valoarea E° pentru procesul de mai sus prin expresia

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

în care n = numărul de moli de electroni transferați în reacție (așa cum este scrisă) și F = constanta lui Faraday (96500 coulombi sau 23000 cal/volt × × moli de electroni).

Deoarece expresiile pentru K și pentru E° sînt egale cu ΔG°, putem scrie

$$2{,}303\ RT \log K = nFE^\circ$$

$$\log K = nE^\circ \times \frac{F}{2{,}303 \times RT}$$

$$= nE^\circ \times \frac{23000}{2{,}303 \times 2 \times 298}$$

$$\log K = \frac{nE^\circ}{0{,}0591}$$

Relația de mai sus este interesantă și oferă o corelație directă între K și E°, dar nu are atîta importanță pentru subiectul acestui capitol, ca relația de bază dintre ΔG° și E°:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Să cercetăm natura lui ΔG°, recapitulînd informațiile pe care le avem despre ΔH. Valoarea lui ΔH depinde de cantitatea de compus care reacționează. Ea depinde doar de stările inițiale și finale ale sistemului; variază cu temperatura și poate fi aditivă cînd însumăm ecuațiile proceselor parțiale (Vezi p. 301). Așa cum s-a putut remarca din asemănarea între ΔG și ΔH din ecuația lui ΔG, este clar că ΔG are toate caracteristicile menționate pentru ΔH.

În special importantă este proprietatea de aditivitate. Pentru exemplificare, să calculăm valoarea E° a unei reacții din alte două reacții.

(1) $Zn(s) + Ni^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Ni(s)$ $\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \times 23 \times 0{,}5 =$
$= -23$ kcal/mol

(2) $Zn^{2+} + 2\ Ag(s) \rightleftarrows Zn(s) + 2\ Ag^+$ $\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \times 23 \times (-1{,}6)$
$= +74$ kcal/mol

$\Delta G^\circ = +51$ kcal/mol

Scanned with OKEN Scanner

Reacția globală

(3) $Ni^{2+} + 2\ Ag(s) \rightleftharpoons 2\ Ag^{+} + Ni(s)$

$$-E^\circ = \frac{+51}{2 \times 23}$$

$$E^\circ = -1{,}1 \text{ volți}$$

Observați două lucruri cu privire la această ecuație. Mai întîi, deoarece valoarea lui ΔG° a reacției globale este pozitivă și valoarea lui E° este negativă, știm că procesul nu este spontan. Concluzia este verificată de toate experiențele. În al doilea rînd, am înmulțit valorile lui E_1° și E_2° cu nF, am însumat aceste valori ΔG° și am împărțit apoi suma din nou cu nF pentru a-l obține pe E_3° al procesului global.

$$\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ$$

$$-nFE_3^\circ = -nFE_1^\circ - nFE_2^\circ$$

Așa cum arată relația de mai sus, am fi putut elimina factorul nF și să fi însumat simplu valorile lui E_1° și E_2° pentru a-l obține pe E_3°. *Însumarea valorilor E° este corectă dacă se vor anula valorile nF.* Acest lucru este adevărat fie însumînd potențialele fiecărui electrod pentru a obține potențialele globale ale celulelor, fie însumînd două potențiale globale. *Există, totuși, mai multe situații în care valorile lui nF nu se anulează și în care trebuie să însumăm valorile ΔG° și nu valorile E°.* Să considerăm următorul exemplu. Avem valorile E° pentru cele două reacții de la fiecare electrod, notate mai jos cu 1 și 2, și vrem să aflăm valoarea E° a reacției notată cu 3.

(1) $Cr(s) \rightleftharpoons Cr^{2+} + 2\ e^-$

(2) $Cr^{2+} \rightleftharpoons Cr^{3+} + e^-$

(3) $Cr(s) \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3\ e^-$

Potențialele observate sînt, în ordine de sus în jos, 0,91, 0,41 și 0,74 volți. Remarcați că $E_1 + E_2$ nu este egal cu E_3. Totuși,

$$\Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ = \Delta G_3^\circ$$

$$\Delta G_1^\circ = -nFE_1^\circ = -2 \times 23 \times 0{,}91 = -42{,}0 \text{ kcal}$$

$$\Delta G_2^\circ = -nFE_2^\circ = -1 \times 23 \times 0{,}41 = -\ 9{,}4 \text{ kcal}$$

$$\Delta G_3^\circ = -nFE_3^\circ = -3 \times 23 \times E_3^\circ = -51{,}4 \text{ kcal}$$

$$E_3^\circ = 0{,}74 \text{ volți}$$

Valoarea lui n în procesele 1, 2 și 3 este diferită. Este deci necesar să transformăm valorile E° în valori ΔG° înainte de însumare, *deoarece doar valorile ΔG° sînt cu adevărat aditive.*

Pentru simplificare, toate ecuațiile din acest curs fac parte din acest tip, în care nF se anulează și valorile E° devin aditive.

Considerînd ecuația

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

căpătăm răspunsul și la o altă întrebare care tulbură frecvent pe elevi. Să presupunem că am luat în considerare reacția de la electrod $Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons$

Scanned with OKEN Scanner

$\rightleftharpoons$ Ag(s), cu o valoare $E°$ de 0,80 volți. Să presupunem că dublăm această ecuație pentru a echilibra ecuația globală [adică, $2\,Ag^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2\,Ag(s)$]. De ce nu dublăm valoarea lui $E°$? Este evident că dublăm valoarea lui $\Delta G°$ cînd luăm doi moli de Ag^+ în loc de unul, dar observați că făcînd aceasta, dublăm și numărul de electroni care se transferă și deci $E°$ rămîne neschimbat. Adică,

$$E° = \frac{-\Delta G°}{nF} = -\frac{1 \times \Delta G°}{1 \times F} = -\frac{2 \times \Delta G°}{2 \times F} = -\frac{3 \times \Delta G°}{3 \times F}$$

și așa mai departe. Vedem, prin urmare, că $E°$ este o măsură a tendinței de a reacționa și nu o măsură a conținutului total de energie a sistemului. În multe privințe, $E°$ este comparabil cu temperatura în sistemele termice. Dacă avem 100 g de apă la 100°C și adăugăm la aceasta alte 100 g de apă la 100°C, temperatura sistemului rămîne tot 100°C. Nu modificăm factorul de intensitate schimbînd cantitatea de apă, ci modificăm *cantitatea* de căldură (energie) stocată în sistem. Nici $E°$ nu este modificat dublînd dimensiunea celulei, dar se dublează, în schimb, *cantitatea* de energie stocată în sistem. Celulele mici au același potențial ca și celulele mari, dar nu pot produce curent tot atît de mult timp.

EFECTELE CONCENTRAȚIEI ASUPRA VALORILOR E ALE UNUI PROCES

Am avut grijă să definim pe $E°$ ca potențialul unei celule date cînd toate concentrațiile efective sînt egale cu un mol/litru și toate presiunile efective de gaze sînt o atmosferă. Am constatat, de asemenea, că, dacă schimbăm concentrațiile sau presiunile gazelor, valoarea E a celulei se modifică față de valoarea $E°$. Ar fi comod dacă am putea, pur și simplu, să adăugăm sau să scădem un termen de corecție din $E°$ pentru a compensa variațiile de concentrație. Din fericire un asemenea calcul este posibil. Folosind metode, pe care preferăm să nu le prezentăm aici, se deduce o relație de forma:

$$E = E° - \frac{0{,}0591}{n} \log \frac{[\text{produși}]}{[\text{reactanți}]}$$

cantitatea care se scade fiind termenul de corecție pentru efectul de concentrație. Expresia conținînd produșii de reacție și reactanții are aceeași formă cu expresia constantei de echilibru.

Să considerăm, din nou, ca exemplu, ecuația:

$$Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+} \qquad E° = 1{,}10 \text{ volți}$$

Valoarea lui E la o concentrație dată, alta decît cea standard, 1 M, devine

$$E = E° - \frac{0{,}0591}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

Dacă reducem concentrația de Zn^{2+}, valoarea celui de al doilea termen devine mai mică: scădem un număr mai mic din $E°$ și deci E este mai mare, așa cum era de așteptat conform principiului lui Le Chatelier. Dacă atît $[Zn^{2+}]$, cît și $[Cu^{2+}]$ sînt 1, cel de al doilea termen devine egal cu zero și $E = E°$,

Scanned with OKEN Scanner

așa cum cere și definiția lui $E°$. În fine, dacă Zn^{2+} și Cu^{2+} se află la concentrațiile lor de echilibru, atunci $\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = K$ al procesului și ecuația devine:

$$E = E° - \frac{0,0591}{2} \log K = 0$$

Potențialul este zero cînd sistemul din celulă a ajuns la echilibru.

Valoarea lui E nu este foarte sensibilă la variații mici de concentrație. Să presupunem că menținem constantă concentrația de Cu^{2+} la o valoare egală cu unitatea și reducem concentrația de Zn^{2+} la o zecime din valoarea sa inițială. Constatăm că E devine atunci

$$E = E° - \frac{0,0591}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 1,10 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{0,1}{1}$$

$$E = 1,10 - \frac{0,0591}{2} \times (-1) = 1,10 + 0,030 = 1,13 \text{ volți}$$

O variație de 10 ori a concentrației de Zn^{2+} produce o modificare de numai 0,03 volți a valorii lui E.

FACTORII CARE DETERMINĂ MĂRIMEA VALORILOR $E°$

Fără îndoială că elevii dumneavoastră sînt curioși să afle acum care sînt factorii care determină ca valorile $E°$ să fie mai mari sau mai mici. Cantitatea $E°$ este o măsură a variației energiei libere, iar ΔG este combinarea variației de stabilitate (ΔH) cu variația dezordinei ($T\Delta S$):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Așadar, valoarea lui $E°$ este stabilită de factorii care determină stabilitatea relativă (ΔH) (cum sînt tăriile legăturilor, energiile de ionizare, energiile de hidratare) și de factorii care determină dezordinea (ΔS) (despre care s-a spus destul de puțin). Despre factorii influențînd pe ΔH (deci pe ΔG) se vor spune mai multe lucruri în Capitolul 17 din Ghidul Profesorului.

STABILIREA COEFICIENȚILOR ECUAȚIILOR DE OXIDARE-REDUCERE

S-au descris trei metode pentru stabilirea coeficienților ecuațiilor de oxidare-reducere. În fond, toate aceste metode cer, pur și simplu, ca la sfîrșit să conservăm atomii și sarcina. Ca o dovadă suplimentară a acestui lucru, este interesant de reținut faptul că putem crea un procedeu pur algebric pentru stabilirea coeficienților ecuațiilor redox — un procedeu bazat doar pe legile de conservare. Putem folosi, de asemenea, și numerele de oxidare ca sistem de contabilitate pentru a asigura conservarea. Un exemplu rezolvat prin două din diversele metode ar fi instructiv.

Scanned with OKEN Scanner

Să presupunem că folosiți exemplul de la p. 445, dizolvarea aurului în apa regală:

$$Au + HNO_3 + HCl \longrightarrow H^+ + AuCl_4^- + N_2O_4 + H_2O$$

Folosind metoda reacțiilor parțiale:

Reacțiile parțiale necesare nu au fost incluse în Manual, dar într-un tratat de chimie găsim

$$Au + 4\ Cl^- \longrightarrow AuCl_4^- + 3\ e^-$$

$$2\ NO_3^- + 4\ H^+ + 2\ e^- \longrightarrow N_2O_4 + 2\ H_2O$$

Înmulțind prima ecuație cu 2 și pe a doua cu 3 și apoi însumînd, rezultă:

$$2\ Au + 6\ NO_3^- + 8\ Cl^- + 12\ H^+ \longrightarrow 2\ AuCl_4^- + 3\ N_2O_4 + 6\ H_2O$$

Nu există nici un H^+ în partea dreaptă și atunci adăugăm 2 H^+ în fiecare membru al ecuației. Aceasta dă 14 H^+ în stînga, exact atît cît trebuie pentru clorură și azotat.

$$2\ Au + 6\ HNO_3 + 8\ HCl \longrightarrow 2\ H^+ + 2\ AuCl_4^- + 3\ N_2O_4 + 6\ H_2O$$

Folosind metoda numerelor de oxidare:

Numărul de oxidare al Au $\quad 0 \longrightarrow +3$ variația $= +3$

Numărul de oxidare al N $\quad +5 \longrightarrow +4$ variația $= -1$

Scriind doar speciile care conțin atomi al căror număr de oxidare se schimbă, rezultă:

$$Au + 3\ NO_3^- \longrightarrow AuCl_4^- + 3/2\ N_2O_4$$

Pentru a egala numărul de atomi de clor, adăugăm HCl în stînga; pentru a egala numărul de atomi de oxigen este nevoie de apă în partea dreaptă:

$$Au + 3\ NO_3^- + 4\ HCl \longrightarrow AuCl_4^- + 3/2\ N_2O_4 + 3\ H_2O$$

Acum nu mai sînt egali atomii de hidrogen. Adăugăm doi H în stînga și eliminăm fracția 3/2 înmulțind totul cu 2.

$$2\ Au + 4\ H^+ + 6\ NO_3^- + 8\ HCl \longrightarrow 2\ AuCl_4^- + 3\ N_2O_4 + 6\ H_2O$$

Pentru a forma HNO_3 mai sînt necesari 2 H^+ în plus în stînga, astfel încît ei trebuie să apară și în dreapta. Rezultatul final este identic cu acela de mai înainte.

RĂSPUNSURI LA EXERCIȚII ȘI PROBLEME

Exercițiul 15—1

Din afirmația că nichelul reacționează cu H^+ formînd H_2 și din informația suplimentară că zincul metalic reacționează ușor cu Ni^{2+}, hotărîți unde trebuie inclusă reacția $Ni\text{-}Ni^{2+}$ în lista noastră.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Reacția parțială Ni-Ni^{2+} va trebui scrisă înaintea hidrogenului, dar după zinc. Astfel

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$$
$$Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+} + 2\ e^-$$
$$H_2(g) \longrightarrow 2\ H^+ + 2\ e^-$$
$$Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-$$
$$Ag(s) \longrightarrow Ag^+ + e^-$$

Exercițiul 15—2

Calculați potențialul pentru următoarele combinații de reacții parțiale. Presupuneți că toți ionii sînt în concentrație 1 *M*.

(a) $Co + Fe^{3+}$ formează $Co^{2+} + Fe^{2+}$
(b) $H_2 + Cl_2$ formează $H^+ + Cl^-$
(c) $I^- + MnO_4^-$ în soluție acidă formează $I_2 + Mn^{2+}$
(d) $Ag + Cl^-$ va forma oare $Ag^+ + Cl_2$?

Răspuns

(a) $Co \longrightarrow Co^{2+} + 2\ e^-$ $\qquad E° = +\ 0{,}28$ volți

$2\ Fe^{3+} + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Fe^{2+}$ $\qquad E° = +\ 0{,}77$ volți

$Co + 2\ Fe^{3+} \longrightarrow Co^{2+} + 2\ Fe^{2+}$ $\qquad E°_{global} = +\ 1{,}05$ volți

(b) $H_2 \longrightarrow 2\ H^+ + 2\ e^-$ $\qquad E° = 0{,}00$ volți

$Cl_2 + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Cl^-$ $\qquad E° = +\ 1{,}36$ volți

$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\ H^+ + 2\ Cl^-$ $\qquad E°_{global} = +\ 1{,}36$ volți

(c) $5(2\ I^- \longrightarrow I_2 + 2\ e^-)$ $\qquad E° = -\ 0{,}53$ volți

$2\ (MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O)$

$E° = +\ 1{,}52$ volți

$10\ I^- + 2\ MnO_4^- + 16\ H^+ \longrightarrow 5\ I_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$ $\qquad E°_{global} = +\ 0{,}99$ volți

(d) $Ag \longrightarrow Ag^+ + e^-$

$2\ Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2\ e^-$

Reacția propusă nu va avea loc. În fiecare semireacție rezultă electroni.

Exercițiul 15-3

Folosind valorile $E°$ din Tabelul 15—2 se poate prezice dacă se va dizolva cobaltul metalic în soluție de HCl 1 *M*. Preziceți apoi dacă se va dizolva cobaltul metalic în soluție de sulfat de zinc 1 *M*.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

$$Co(s) + 2\ H^+ \xrightarrow{?} Co^{2+} + H_2(g)$$

$$Co(s) \longrightarrow Co^{2+} + 2\ e^- \qquad +\ 0{,}28 \text{ volți}$$

$$2\ H^+ + 2\ e^- \longrightarrow H_2(g) \qquad 0{,}00 \text{ volți}$$

$$E^\circ_{global} = 0{,}28 \text{ volți}$$

Deoarece E° global este pozitiv, starea de echilibru favorizează produșii de reacție. *Cobaltul se va dizolva în* H^+.

$$Co(s) + Zn^{2+} \xrightarrow{?} Co^{2+} + Zn(s)$$

$$Co(s) \longrightarrow Co^{2+} + 2\ e^- \qquad +\ 0{,}28 \text{ volți}$$

$$Zn^{2+} + 2\ e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad -\ 0{,}76 \text{ volți}$$

$$E^\circ_{global} = (+\ 0{,}28) + (-\ 0{,}76) = -\ 0{,}48 \text{ volți}$$

Deoarece valoarea globală a lui E° este negativă, starea de echilibru va favoriza reactanții. *Cobaltul metalic nu se va dizolva în măsură apreciabilă într-o soluție de* Zn^{2+}.

Exercițiul 15—4

Folosiți Tabelul 15—2 pentru a stabili care dintre următoarele substanțe tinde să oxideze ionul bromură, Br^-:

$$Cl_2,\ H^+,\ Ni^{2+},\ HNO_3,\ O_2$$

Răspuns

Pentru a oxida ionul bromură este necesar să folosim o semireacție în care electronii se pierd mai greu decît în reacția $2\ Br^- \rightleftharpoons Br_2(l) + 2\ e^-$. Aceasta este identic cu a spune că pentru a oxida Br^-, electronii trebuie să fie eliminați de o altă semireacție.

Pentru a realiza aceasta avem nevoie de o semireacție a cărei E° să fie mai mică decît — 1,06 volți. Dintre compușii menționați, doar reacțiile lui O_2 și Cl_2 au o valoare E° mai mică de — 1,06 volți.

$$2\ Br^- \longrightarrow Br_2(l) + 2\ e^- \qquad -\ 1{,}06 \text{ volți}$$

$$4\ e^- + 4\ H^+ + O_2 \longrightarrow 2\ H_2O \qquad +\ 1{,}23 \text{ volți}$$

$$E^\circ_{global} = (-\ 1{,}06) + (+\ 1{,}23) \text{ volți} = +\ 1{,}17 \text{ volți}$$

$$2\ Br^- \longrightarrow Br_2(l) + 2\ e^- \qquad -\ 1{,}06 \text{ volți}$$

$$Cl_2(g) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Cl^- \qquad +\ 1{,}36 \text{ volți}$$

$$E^\circ_{global} = (-\ 1{,}06) + (+\ 1{,}36) \text{ volți} = +\ 0{,}30 \text{ volți}$$

Exercițiul 15—5

Folosind Tabelul 15—2, stabiliți care din următoarele substanțe va tinde să reducă bromul, Br_2:

$$Cl^-,\ H_2,\ Ni,\ Fe^{2+}$$

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Pentru a reduce $Br_2(l)$ este necesar să folosim o reacție în care electronii se pierd mai ușor decît în reacție $2\ Br^- \rightleftharpoons Br_2(l) + 2\ e^-$. Pentru a realiza aceasta avem nevoie de o reacție a cărei $E°$ să fie mai mare (mai pozitivă) decît —1,06 volți. Dintre compușii menționați, doar semireacțiile $H_2(g)$, Fe^{2+} și Ni(s) satisfac această condiție.

$$H_2(g) \longrightarrow 2\ H^+ + 2\ e^- \qquad 0{,}00 \text{ volți}$$
$$Br_2(l) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Br^- \qquad +1{,}06 \text{ volți}$$
$$E°_{\text{global}} = (0{,}00) + (+1{,}06) \text{ volți} = +1{,}06 \text{ volți}$$

$$Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+} + 2\ e^- \qquad +0{,}25 \text{ volți}$$
$$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2\ Br^- \qquad +1{,}06 \text{ volți}$$
$$E°_{\text{global}} = (+0{,}25) + (+1{,}06) \text{ volți} = +1{,}31 \text{ volți}$$

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^- \qquad -0{,}77 \text{ volți}$$
$$Br_2(l) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Br^- \qquad +1{,}06 \text{ volți}$$
$$E°_{\text{global}} = (-0{,}77) + (+1{,}06) \text{ volți} = +0{,}29 \text{ volți}$$

Exercițiul 15-6

Electroliza NaCl topită produce sodiu metalic la catod și clor gazos la anod. Scrieți ecuațiile celor două reacții de electrod care au loc în această electroliză.

Răspuns

La catod

$$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$$

La anod

$$2\ Cl^- \longrightarrow 2\ e^- + Cl_2$$

Exercițiul 15-7

Scrieți ecuațiile următoarelor reacții redox și stabiliți coeficienții prin calcul direct:

reactanți produși de reacție

(a) $Zn + Ag^+ \longrightarrow Ag + Zn^{2+}$

(b) $Cr^{2+} + I_2 \longrightarrow I^- + Cr^{3+}$

(c) $Ti + Fe_2O_3 \longrightarrow TiO_2 + Fe$

Răspuns

(a) $Zn + 2\ Ag^+ \longrightarrow 2\ Ag + Zn^{2+}$

Cheia problemei o reprezintă sarcinile diferite ale ionilor de argint și zinc.

Scanned with OKEN Scanner

(b) $2\ Cr^{2+} + I_2 \longrightarrow 2\ I^- + 2\ Cr^{3+}$

Începeți prin a egala iodul, apoi egalați sarcinile.

(c) $3\ Ti + 2\ Fe_2O_3 \longrightarrow 3\ TiO_2 + 4\ Fe$

Începeți prin a egala oxigenul și fierul.

$Ti + Fe_2O_3 \longrightarrow 3/2\ TiO_2 + 2\ Fe$

Apoi egalați Ti:

$3/2\ Ti + Fe_2O_3 \longrightarrow 3/2\ TiO_2 + 2\ Fe$

Ecuația este echilibrată. Înmulțind cu 2 rezultă prima ecuație.

Exercițiul 15-8

Scrieți ecuațiile și stabiliți coeficienții la următoarele reacții. Ecuațiile reacțiilor de la fiecare electrod le găsiți în Anexa 4.

(a) $Cr_2O_7^{2-} + Hg \longrightarrow Cr^{3+} + Hg^{2+}$

(b) $MnO_4^- + H_2O_2 \longrightarrow Mn^{2+} + O_2$

(c) $H_2O_2 + SO_2 \longrightarrow H_2O + SO_4^{2-}$

Răspuns

(a) $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \longrightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

$Hg \longrightarrow Hg^{2+} + 2\ e^-$

Înmulțiți a doua ecuație cu 3 și adunați

$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 3\ Hg \longrightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O + 3\ Hg^{2+}$

(b) $MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$

$H_2O_2 \longrightarrow 2\ e^- + O_2 + 2\ H^+$

Înmulțiți prima ecuație cu 2, pe a doua cu 5 și însumați:

$2\ MnO_4^- + 16\ H^+ + 5\ H_2O_2 \longrightarrow 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O + 5\ O_2 + 10\ H^+$

Scădeți 10 H^+ din fiecare membru al ecuației

$2\ MnO_4^- + 6\ H^+ + 5\ H_2O_2 \longrightarrow 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O + 5\ O_2$

(c) $H_2O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \longrightarrow 2\ H_2O$

$SO_2 + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ e^- + SO_4^{2-} + 4\ H^+$

Însumînd rezultă:

$H_2O_2 + SO_2 \longrightarrow SO_4^{2-} + 2\ H^+$

Scanned with OKEN Scanner

Exercițiul 15-9

Scrieți ecuațiile următoarelor reacții redox și stabiliți coeficienții folosind metoda III.

(a) $N_2H_5^+ + PuO_2^{2+} \longrightarrow Pu^{4+} + N_2$

(b) $Zn + NO_3^- \longrightarrow NH_4^+ + Zn^{2+}$

(c) $S_2O_6^{2-} + BiO_3^- \longrightarrow Bi^{3+} + SO_4^{2-}$

Răspuns

(a) $N_2H_5^+ \longrightarrow N_2 + 5\ H^+ + 4\ e^-$

doar etapele 3 și 4 sînt necesare pentru această semireacție.
Pentru cea de a doua semireacție, egalați mai întîi oxigenul

$PuO_2^{2+} \longrightarrow Pu^{4+} + 2\ H_2O$

apoi hidrogenul

$PuO_2^{2+} + 4\ H^+ \longrightarrow Pu^{4+} + 2\ H_2O$

și, în fine, sarcinile

$PuO_2^{2+} + 4\ H^+ + 2\ e^- \longrightarrow Pu^{4+} + 2\ H_2O$

Dublați a doua ecuație parțială pentru ca la însumare să se anuleze electronii:

$N_2H_5^+ + 2\ PuO_2^{2+} + 8\ H^+ \longrightarrow N_2 + 5\ H^+ + 2\ Pu^{4+} + 4\ H_2O$

$N_2H_5^+ + 2\ PuO_2^{2+} + 3\ H^+ \longrightarrow N_2 + 2\ Pu^{4+} + 4\ H_2O$

(b) Semireacția zincului este dată în Anexa 4.

$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$

Urmînd aceleași etape ca și mai sus, rezultă:

$NO_3^- \longrightarrow NH_4^+ + 3\ H_2O$

$NO_3^- + 10\ H^+ \longrightarrow NH_4^+ + 3\ H_2O$

$NO_3^- + 10\ H^+ + 8\ e^- \longrightarrow NH_4^+ + 3\ H_2O$

Înmulțind semireacția zincului cu 4 și însumînd se anulează electronii

$4\ Zn + NO_3^- + 10\ H^+ \longrightarrow 4Zn^{2+} + NH_4^+ + 3\ H_2O$

(c) $S_2O_6^{2-} \longrightarrow 2\ SO_4^{2-}$

$S_2O_6^{2-} + 2\ H_2O \longrightarrow 4\ H^+ + 2\ SO_4^{2-}$

$S_2O_6^{2-} + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ e^- + 4\ H^+ + 2\ SO_4^{2-}$

$BiO_3^- \longrightarrow Bi^{3+} + 3\ H_2O$

$BiO_3^- + 6\ H^+ \longrightarrow Bi^{3+} + 3\ H_2O$

Scanned with OKEN Scanner

$$BiO_3^- + 6\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow Bi^{3+} + 3\,H_2O$$

Combinînd ecuaţiile semireacţiilor

$$S_2O_6^{2-} + BiO_3^- + 2\,H^+ \longrightarrow 2\,SO_4^{2-} + H_2O + Bi^{3+}$$

Exerciţiul 15-10

Azotul formează un număr mare de compuşi cu hidrogenul şi cu oxigenul. Calculaţi numerele de oxidare ale N din următoarele combinaţii:

$$NH_3,\ N_2O,\ NO_2,\ N_2O_4,\ NO_2^-,\ HNO_3$$

Răspuns

Cifrele reprezintă numerele de oxidare.

NH_3	H este + 1	deci N este —3
N_2O	O este —2	deci N este +1
NO_2	O este —2	deci N este +4
N_2O_4	O este —2	deci N este +4
NO_2^-	O este —2	deci N este +3
HNO_3	O este —2, H este +1	deci N este +5

Exerciţiul 15-11

Calculaţi numerele de oxidare ale P din următorii acizi:

$$H_3PO_2,\ H_3PO_3,\ H_3PO_4$$

Răspuns

Cifrele reprezintă numerele de oxidare. În fiecare acid, H este +1 şi oxigenul este —2.

H_3PO_2 $3(+1) + (\text{Nr.ox. P}) + 2(-2) = 0$

$$\text{Nr.ox. P} = 4 - 3 = +1$$

H_3PO_3 $3(+1) + (\text{Nr.ox. P}) + 3(-2) = 0$

$$\text{Nr.ox. P} = 6 - 3 = +3$$

H_3PO_4 $3(+1) + (\text{Nr.ox. P}) + 4(-2) = 0$

$$\text{Nr.ox. P} = 8 - 3 = +5$$

Problema 1

(a) Dacă un atom neutru capătă sarcină pozitivă, el a fost oxidat sau redus? Scrieţi o ecuaţie generală, folosind simbolul M pentru atomul neutru.

Scanned with OKEN Scanner

(b) Dacă un ion X^- capătă o sarcină —2, el a fost oxidat sau redus? Scrieți o ecuație generală.

Răspuns

(a) Oxidat; $M \longrightarrow M^+ + e^-$

Atomul M a pierdut un electron; astfel, el a suferit o oxidare.

(b) Redus; $X^- + e^- \longrightarrow X^{2-}$

Ionul X^- a cîștigat un electron, ceea ce înseamnă o reducere. Mai există și alte tipuri de oxidări și reduceri. Exemplele de mai sus sînt cazuri clare de pierdere sau de cîștig de electroni. Se vor prezenta mai tîrziu și exemple în care nu mai este atît de clar dacă s-a produs un transfer de electroni (de exemplu, cînd NO se transformă în NO_2). Aici a avut loc o modificare a numărului de oxidare a lui N.

Problema 2

Dacă vreți să reargintați o lingură de argint, o veți așeza la anod sau la catod? Folosiți semireacțiile în explicația pe care o dați. Cîți moli de electroni sînt necesari pentru a face o acoperire cu 1,0 g Ag?

Răspuns

La depunerea oricărui metal, ionii metalici pozitivi trebuie să fie transformați în atomi neutri.

$$M^{n+} + ne^- \longrightarrow M(s)$$

O asemenea reacție reprezintă o reducere. Deoarece reducerea are loc la catod, lingura care trebuie argintată trebuie așezată la catod. În acest caz, reacția la catod (reducerea) ar fi

$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag(s)$$

Numărul de moli de electroni necesari pentru a acoperi cu 1,0 g Ag(s) se calculează astfel:

$$\text{g Ag/masa molară a Ag}$$

$$1{,}0 \text{ g}/(108 \text{ g/mol}) = \frac{1{,}0}{108} \text{ moli Ag}$$

$$\text{mol Ag} \times \frac{\text{mol } e^-}{\text{mol Ag}} = \text{mol } e^-$$

$$\frac{1{,}0}{108} \times \frac{1}{1} = 0{,}0093 \text{ moli electroni.}$$

Problema 3

Figura 15-2 arată electronii care părăsesc electrodul de Cu(s) și se duc la electrodul de Ag(s). Experimental s-a constatat că ambele compartimente ale celulei sînt neutre electric înainte de a trece curentul și rămîn ca atare atît timp cît lucrează celula. Explicați această observație.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Cele două compartimente ale celulei rămîn neutre electric (număr egal de sarcini pozitive și negative) prin mișcarea ionilor. Cu cît se formează mai mulți ioni de Cu^{2+}, ionii azotat se deplasează în compartimentul cuprului. În același timp, ionii de Ag^{+} sînt eliminați și, deci, nu va exista sarcină pozitivă în exces rămasă în compartimentul argintului.

Problema 4

Ecuațiile a două semireacții avînd loc într-o celulă electrochimică sînt

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2\ e^{-}$$

$$2\ e^{-} + Sn^{2+} \longrightarrow Sn$$

Care metal joacă rol de anod? Care este catodul?

Răspuns

La anod are loc oxidarea, deci Fe este anodul. Reducerea are loc la catod, prin urmare, Sn este catodul.

Problema 5

Ecuațiile a două semireacții avînd loc într-o celulă electrochimică sînt

$$Cr \longrightarrow Cr^{3+} + 3\ e^{-}$$

$$2\ e^{-} + Pb^{2+} \longrightarrow Pb$$

Această celulă este similară cu aceea discutată în Paragraful 15-1, p. 294. Cîte grame de Pb se vor depune la catod cînd se dizolvă 1,56 g Cr la anod?

Răspuns

$$2\ Cr + 3\ Pb^{2+} \longrightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ Pb$$

$$1{,}56\ g\ Cr\ \text{înseamnă}\ \frac{1{,}56\ g}{52\ g/mol} = 0{,}030\ \text{moli}$$

La fiecare doi moli de crom care se dizolvă, se depun trei moli de plumb. Fiecare mol de plumb conține 207 g.

$$0{,}030 \times 3/2 \times 207 = 9{,}3\ g\ Pb\ \text{depus.}$$

Problema 6

O metodă de a obține cupru metalic este de a lăsa o soluție conținînd ioni de Cu^{2+} să picure peste pilitură de fier. Scrieți ecuațiile celor două semireacții. Presupuneți că se formează Fe^{2+}. Indicați în care semireacție se produce oxidarea.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

$$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s) \quad \text{(reducere)}$$
$$Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+} + 2\,e^- \quad \text{(oxidare)}$$

Problema 7

Aluminiul metalic reacționează cu soluții de acizi, degajînd hidrogen gazos. Scrieți ecuațiile pentru cele două semireacții și reacția ionică globală.

Răspuns

(a) $Al \longrightarrow Al^{3+} + 3\,e^-$

(b) $2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$

$2(a) + 3(b)$ formează

$$2\,Al + 6\,H^+ \longrightarrow 2\,Al^{3+} + 3\,H_2(g)$$

Problema 8

Cînd se introduce cupru în acid azotic concentrat are loc producerea violentă de bule cu degajarea unui gaz brun roșcat. Cuprul dispare și culoarea soluției se schimbă din incoloră în albastru-verzuie. Gazul brun roșcat este dioxidul de azot, NO_2, iar culoarea soluției se datorează formării ionului cupric, Cu^{2+}. Folosind semireacțiile din Anexa 4, scrieți ecuația globală a acestei reacții.

Răspuns

$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$$
$$2(NO_3^- + 2\,H^+ + e^- \longrightarrow NO_2(g) + H_2O)$$

Reacția ionică: $Cu + 2\,NO_3^- + 4\,H^+ \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,NO_2(g) + 2\,H_2O$

Problema 9

Următoarele afirmații sînt corecte referitoare la soluții acide: H_2S reacționează cu oxigenul dînd H_2O și sulf; H_2S nu reacționează la fel cu seleniul și telurul; H_2Se reacționează cu sulful dînd H_2S și seleniu, dar nu reacționează cu telurul. Așezați hidrurile din coloana a VI-a, H_2O, H_2S, H_2Se și H_2Te în ordinea tendinței lor de a pierde electroni pentru a forma elementele O_2, S_8, Se_8 și Te_8.

Răspuns

$H_2Te \longrightarrow 2\,H^+ + 1/8\,Te_8 + 2\,e^-$ (cea mai mare tendință de a pierde electronii)

$H_2Se \longrightarrow 2\,H^+ + 1/8\,Se_8 + 2\,e^-$

$H_2S \longrightarrow 2\,H^+ + 1/8\,S_8 + 2\,e^-$

$H_2O \longrightarrow 2\,H^+ + 1/2\,O_2 + 2\,e^-$ (cea mai mică tendință de a pierde electronii).

Scanned with OKEN Scanner

Problema 10

Cîți coulombi sînt necesari pentru a forma 1 mol de Ag dintr-o soluție de $AgNO_3$ 1 *M*?

$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$$

Răspuns

Sînt necesari $9{,}6 \times 10^4$ coulombi.

Problema 11

Printr-un bec electric de 100 waţi, lucrînd într-un circuit cu o tensiune de 110 volți, trece un curent de 0,9 amperi. Cîți electroni trec prin becul electric într-un minut?

Răspuns

$$(0{,}9 \text{ amp})\left(\frac{60}{1 \text{ min}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol electroni}}{9{,}6 \times 10^4 \text{ coulombi}}\right)\left(6{,}0 \times 10^{23} \frac{\text{electroni}}{\text{mol}}\right) =$$

$$= 4 \times 10^{20} \text{ electroni/min}$$

Problema 12

Un bec de blitz se va arde instantaneu dacă este conectat la un circuit de 110 volți. Acest lucru nu se întîmplă dacă se conectează la bec o celulă uscată de $1\frac{1}{2}$ volți. Explicaţi de ce.

Răspuns

Filamentul becului are o anumită rezistență. Dacă tensiunea este ridicată, va trece un curent cu o intensitate mai mare decît în cazul unei tensiuni mai mici. Curentul cu intensitate mai mare va produce o temperatură ridicată care topește filamentul.

Problema 13

Dacă, printr-o sîrmă de cupru trece un curent de 0,1 amperi, cîți moli de electroni trec pe secundă prin sîrmă?

Răspuns

$$(0{,}1 \text{ amp})\left(\frac{1 \text{ s}}{\text{s}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol}}{9{,}6 \times 10^4 \text{ coulombi}}\right) = 10^{-6} \text{ moli de electroni trec într-o secundă.}$$

Scanned with OKEN Scanner

Problema 14

Completați următoarele ecuații. Determinați potențialul global al fiecărei celule și stabiliți dacă reacția poate avea loc.

(a) $Zn + Ag^+ \longrightarrow$

(b) $Cu + Ag^+ \longrightarrow$

(c) $Sn + Fe^{2+} \longrightarrow$

(d) $Hg + H^+ \longrightarrow$

Răspuns

		E°
(a)	$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$	0,76 volți
	$2(Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag)$	+0,80 volți
	$Zn + 2\,Ag^+ \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,Ag$	$E^\circ_{global} = 1{,}56$ volți
	Echilibrul favorizează produșii de reacție	
(b)	$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$	−0,34 volți
	$2(Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag)$	+0,80 volți
	$Cu + 2\,Ag^+ \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,Ag$	$E^\circ_{global} = 0{,}46$ volți
	Echilibrul favorizează produșii de reacție	
(c)	$Sn \longrightarrow Sn^{2+} + 2\,e^-$	0,14 volți
	$Fe^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Fe$	−0,44 volți
	$Sn + Fe^{2+} \longrightarrow Sn^{2+} + Fe$	$E^\circ_{global} = -0{,}30$ volți
	Echilibrul favorizează reactanții	
(d)	$Hg \longrightarrow Hg^{2+} + 2\,e^-$	−0,78 volți
	$2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2$	0,00 volți
	$Hg + 2\,H^+ \longrightarrow Hg^{2+} + H_2$	$E^\circ_{global} = -0{,}78$ volți
	Echilibrul favorizează reactanții	

Problema 15

La fiecare din următoarele exemple:
(i) scrieți ecuațiile semireacțiilor,
(ii) determinați ecuația globală,
(iii) preziceți dacă reacția poate avea loc, motivînd răspunsul:

(a) $Mg(s) + Sn^{2+} \longrightarrow$

(b) $Mn(s) + Cs^+ \longrightarrow$

(c) $Cu(s) + Cl_2(g) \longrightarrow$

(d) $Zn(s) + Fe^{2+} \longrightarrow$

(e) $Fe(s) + Fe^{3+} \longrightarrow$

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

(a) $Mg \longrightarrow Mg^{2+} + 2\,e^-$ 2,37 volți

$Sn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Sn$ −0,14 volți

$Mg + Sn^{2+} \rightleftharpoons Mg^{2+} + Sn$ $E^\circ_{global} =$ 2,23 volți

Echilibrul favorizează produșii de reacție.

(b) $Mn \longrightarrow Mn^{2+} + 2\,e^-$ 1,18 volți

$2\,Cs^+ + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cs$ −2,92 volți

$Mn + 2\,Cs^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2\,Cs$ $E^\circ_{global} =$ −1,74 volți

Echilibrul favorizează reactanții

(c) $Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$ −0,34 volți

$Cl_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-$ +1,36 volți

$Cu + Cl_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2\,Cl^-$ $E^\circ_{global} =$ 1,02 volți

Echilibrul favorizează produșii de reacție

(d) $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$ 0,76 volți

$Fe^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Fe$ −0,44 volți

$Zn + Fe^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Fe$ $E^\circ_{global} =$ 0,32 volți

Echilibrul favorizează produșii de reacție

(e) $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ 0,44 volți

$2\,Fe^{3+} + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Fe^{2+}$ +0,77 volți

$Fe + 2\,Fe^{3+} \rightleftharpoons 3\,Fe^{2+}$ $E^\circ_{global} =$ 1,21 volți

Echilibrul favorizează produșii de reacție.

Problema 16

O semicelulă, formată dintr-o vergea de paladiu cufundată într-o soluție de $Pd(NO_3)_2$ 1 *M*, este legată cu un electrod standard de hidrogen. Tensiunea celulei este 0,99 volți, iar firul de platină din electrodul de hidrogen constituie anodul. Determinați E° pentru reacția

$$Pd \longrightarrow Pd^{2+} + 2\,e^-$$

Răspuns

Oxidarea are loc la anod, care este electrodul de hidrogen. Reacția de la anod trebuie să fie

$$H_2(g) \longrightarrow 2\,H^+(aq) + 2\,e^-$$

Acești electroni, puși în libertate, trebuie să fie consumați la catod în reacția

$$Pd^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Pd(s)$$

Deoarece se dă tensiunea celulei ca fiind +0,99 volți, inversînd ecuația rezultă

$$Pd(s) \longrightarrow Pd^{2+}(aq) + 2\,e^- \qquad E^\circ = -0{,}99 \text{ volți}$$

Scanned with OKEN Scanner

Problema 17

Să presupunem că s-ar fi ales de către chimiști reacția

$$2\ I^- \longrightarrow I_2 + 2\ e^-$$

ca reacție de referință cu potențial zero.

(a) Care ar fi fost E^0 pentru reacția $Na \longrightarrow Na^+ + e^-$?

(b) Cît de mult s-ar fi modificat potențialul global al reacției

$$2\ Na + I_2 \longrightarrow 2\ Na^+ + 2\ I^-$$

Răspuns

(a) $Na \longrightarrow Na^+ + e^-$ ar fi cu 0,53 volți mai pozitiv sau $E^\circ = 2{,}71 + 0{,}53 = 3{,}24$ volți. Toate celelalte potențiale de celulă vor fi de asemenea cu 0,53 volți mai pozitive.

(b) Nici o modificare.
Dacă potențialul hidrogenului $= 0$ volți:

$2\ Na \longrightarrow 2\ Na^+ + 2\ e^-$	2,71 volți
$I_2 + 2\ e^- \longrightarrow 2\ I^-$	0,53 volți
$E^\circ_{global} =$	3,24 volți

Dacă potențialul iodului $= 0$ volți:

$2\ Na \longrightarrow 2\ Na^+ + 2\ e^-$	3,24 volți
$I_2 + 2\ e^- \longrightarrow 2\ I^-$	0,00 volți
$E^\circ_{global} =$	3,24 volți

Problema 18

Ce se va întîmpla dacă se cufundă o bucată de cupru metalic într-o soluție conținînd ioni Cr^{3+}? Explicați folosind valorile E°.

Răspuns

$3\ Cu \longrightarrow 3\ Cu^{2+} + 6\ e^-$	—0,34 volți
$2\ Cr^{3+} + 6\ e^- \longrightarrow 2\ Cr$	—0,74 volți
$E^\circ_{global} =$	—1,08 volți

Practic nu se produce nici o reacție spontană. Putem folosi ecuația $Cu \longrightarrow Cu^+ + e^-$, dar aceasta este și mai negativă (—0,52 volți) și E°_{global} devine atunci —1,26 volți.

Problema 19

Ce se va întîmpla dacă am folosi o baghetă de aluminiu pentru a agita o soluție de $Fe(NO_3)_2$? Ce se va întîmpla dacă s-ar folosi o baghetă de fier pentru a agita o soluție de $AlCl_3$?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

$$2(Al \longrightarrow Al^{3+} + 3\,e^-) \qquad E^\circ = 1{,}66 \text{ volți}$$
$$3(Fe^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Fe) \qquad E^\circ = -0{,}44 \text{ volți}$$
$$2\,Al + 3\,Fe^{2+} \longrightarrow 2\,Al^{3+} + 3\,Fe \qquad E^\circ_{global} = 1{,}22 \text{ volți}$$

Bagheta de aluminiu se va dizolva.
Nu se va întîmpla nimic cu bagheta de fier. Reacția inversă nu are practic loc.

Problema 20

Poate fi păstrată o soluție de $Fe_2(SO_4)_3$ 1 *M* într-un vas de nichel metalic? Explicați răspunsul.

Răspuns

$$Ni \longrightarrow Ni^{2+} + 2\,e^- \qquad E^\circ = 0{,}25 \text{ volți}$$
$$2\,Fe^{3+} + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Fe^{2+} \qquad E^\circ = 0{,}77 \text{ volți}$$
$$Ni + 2\,Fe^{3+} \longrightarrow Ni^{2+} + 2\,Fe^{2+} \qquad E^\circ_{global} = 1{,}02 \text{ volți}$$

Nu. Vasul se va dizolva.
Deoarece E°_{global} este pozitiv, reacția de dizolvare a nichelului se va produce spontan.

Problema 21

În paragraful 15-6 s-a discutat reacția dintre fier și o soluție de ioni de nichel. Dar reacția de mai jos va avea loc?

$$2\,Fe^{2+} + Ni^{2+} \longrightarrow 2\,Fe^{3+} + Ni$$

Care este potențialul global?

Răspuns

Nu. Potențialul global este —1,02 volți.

$$2\,Fe^{2+} \longrightarrow 2\,Fe^{3+} + 2\,e^- \qquad E^\circ = -0{,}77 \text{ volți}$$
$$Ni^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Ni \qquad E^\circ = -0{,}25 \text{ volți}$$
$$E^\circ_{global} = -1{,}02 \text{ volți}$$

Problema 22

Majoritatea bromului produs în Statele Unite este obținut prin oxidarea Br^- la Br_2, folosind Cl_2. Cît este E° al acestei reacții?

Răspuns

$$2\,Br^- \longrightarrow Br_2 + 2\,e^- \qquad E^\circ = -1{,}06 \text{ volți}$$
$$Cl_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^- \qquad E^\circ = +1{,}36 \text{ volți}$$
$$Cl_2 + 2\,Br^- \rightleftharpoons Br_2 + 2\,Cl^- \qquad E^\circ_{global} = +0{,}30 \text{ volți}$$

Scanned with OKEN Scanner

Problema 23

Care din următoarele semireacţii vor reduce spontan Cu^{2+} la Cu(s)?

(a) Sn^{2+} la Sn^{4+}

(b) Cl^- la $Cl_2(g)$

(c) Au la Au^{3+}

(d) MnO_4^- la Mn^{2+}

(e) Ag la Ag^+

Răspuns

(a) $Cu^{2+} + 2\ e^- \longrightarrow Cu$ $\quad E^\circ = +0{,}34$ volţi

Aşadar, celelalte reacţii trebuie să cedeze electroni şi să aibă potenţiale pozitive sau să nu depăşească valoarea —0,34 volţi. Reacţia (a) este singura care satisface această condiţie.

Problema 24

Care din următoarele semireacţii va oxida spontan Fe^{2+} la Fe^{3+}?!

(a) Ag^+ la Ag

(b) Pb^{2+} la Pb

(c) Al^{3+} la Al

(d) MnO_4^- la Mn^{2+}

(e) Li la Li^+

Răspuns

(a) şi (d)

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^- \qquad E^\circ = -0{,}77 \text{ volţi}$$

Aşadar, celelalte semireacţii trebuie să consume electroni şi să fie pozitive, mai mari sau cel puţin egale cu 0,77 volţi.

Problema 25

Cele patru elemente, W, X, Y şi Z, formează molecule biatomice şi mai formează, totodată, şi ioni cu o singură sarcină negativă. Într-o serie de experienţe se fac următoarele observaţii:

$2\ X^- + Y_2$ formează $2\ Y^- + X_2$

$2\ W^- + Y_2$ nu reacţionează

$2\ Z^- + X_2$ formează $2\ X^- + Z_2$

Scanned with OKEN Scanner

Pe baza acestor observații, scrieți ecuațiile fiecărei semireacții de oxidare. Aranjați ecuațiile în ordinea potențialelor de oxidare. Care ion este cel mai puternic agent reducător? Care moleculă este cel mai puternic agent oxidant?

Răspuns

În mod clar X^- poate reduce pe Y_2, iar Z^- poate reduce pe X_2. Deoarece W^- nu-l poate reduce pe Y_2, putem trage concluzia că Z^- este cel mai puternic agent reducător, iar W_2 este cel mai puternic agent oxidant. Ordinea care rezultă este:

$$2\,Z^- \longrightarrow Z_2 + 2\,e^-$$
$$2\,X^- \longrightarrow X_2 + 2\,e^-$$
$$2\,Y^- \longrightarrow Y_2 + 2\,e^-$$
$$2\,W^- \longrightarrow W_2 + 2\,e^-$$

Problema 26

La electroliza soluției apoase de bromură cuprică, $CuBr_2$, la unul dintre electrozi se depun 0,500 g cupru. Cîte grame de brom se formează la celălalt electrod? Scrieți semireacțiile de la anod și de la catod.

Răspuns

$$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$$
$$2\,Br^- \longrightarrow Br_2(l) + 2\,e^-$$

Etapa I: 0,500 g Cu înseamnă $\dfrac{0{,}500\text{ g}}{63{,}5\text{ g/mol}} = 7{,}87 \times 10^{-3}$ moli Cu

Etapa II: La fiecare mol de cupru se formează un mol de Br_2. Deci, $7{,}87 \times 10^{-3}$ moli de Br_2 se formează la $7{,}87 \times 10^{-3}$ moli de Cu.

Etapa III: $7{,}87 \times 10^{-3}$ moli formează $7{,}87 \times 10^{-3}$ moli $\times$ 159,8 g/mol = = 1,26 g $Br_2(l)$.

Problema 27

Determinați numărul de oxidare al uraniului în fiecare din următorii compuși cunoscuți: UO_3, U_3O_8, U_2O_5, UO_2, K_2UO_4, MgU_2O_7, UO.

Răspuns

	Numărul de oxidare	Numărul de oxidare
UO_3	3 O = — 6	U = +6
U_3O_8	8 O = —16	U = +(16/3)
U_2O_5	5 O = —10	U = +5
UO_2	2 O = — 4	U = +4

Scanned with OKEN Scanner

UO	$O = -2$	$U = +2$
K_2UO_4	$4\ O = -8$	
	$2\ K = +2$	
	-6	$U = +6$
MgU_2O_7	$7\ O = -14$	
	$Mg = +2$	
	-12	$U = +6$

Problema 28

Scrieți o ecuație și stabiliți coeficienții reacției dintre ionul stanos, Sn^{2+}, și ionul permanganat, MnO_4^-, în soluție acidă, din care rezultă ionul stanic, Sn^{4+}, și ionul manganos, Mn^{2+}.

Răspuns

$$Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2\ e^-$$

$$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$$

Înmulțind prima ecuație cu 5, pe a doua cu 2 și însumînd, rezultă:

$$5\ Sn^{2+} + 2\ MnO_4^- + 16\ H^+ \rightleftharpoons 5\ Sn^{4+} + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$$

Problema 29

Folosiți Anexa 4 pentru a scrie cîte o ecuație și a stabili coeficienții pentru fiecare din următoarele reacții:

(a) $H_2O_2 + I^- + H^+$ formează $H_2O + I_2$

(b) $Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} + H^+$ formează $Cr^{3+} + Fe^{3+} + H_2O$

(c) $Cu + NO_3^- + H^+$ formează $Cu^{2+} + NO + H_2O$

Răspuns

(a) $H_2O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \longrightarrow 2\ H_2O$

$2\ I^- \longrightarrow 2\ e^- + I_2$

$2\ I^- + H_2O_2 + 2\ H^+ \rightleftharpoons I_2 + 2\ H_2O$

(b) $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \longrightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

$6(Fe^{2+} \longrightarrow e^- + Fe^{3+})$

$Cr_2O_7^{2-} + 6\ Fe^{2+} + 14\ H^+ \rightleftharpoons 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 7\ H_2O$

(c) $3(Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-)$

$2(NO_3^- + 4\ H^+ + 3\ e^- \longrightarrow NO + 2\ H_2O)$

$3\ Cu + 2\ NO_3^- + 8\ H^+ \rightleftharpoons 3\ Cu^{2+} + 2\ NO + 4\ H_2O$

Scanned with OKEN Scanner

Problema 30

Scrieți ecuația și stabiliți coeficienții pentru următoarele reacții:

(a) $HBr + H_2SO_4$ formează $SO_2 + Br_2 + H_2O$

(b) $NO_3^- + Cl^- + H^+$ formează $NO + Cl_2 + H_2O$

(c) $Zn + NO_3^- + H^+$ formează $Zn^{2+} + NH_4^+ + H_2O$

(d) BrO^- formează $Br^- + BrO_3^-$

Răspuns

(a) $$2\ HBr \longrightarrow Br_2 + 2\ H^+ + 2\ e^-$$
$$2\ H^+ + H_2SO_4 + 2\ e^- \longrightarrow SO_2 + 2\ H_2O$$
$$2\ HBr + H_2SO_4 \rightleftharpoons Br_2 + SO_2 + 2\ H_2O$$

(b) $$2(NO_3^- + 4\ H^+ + 3\ e^- \longrightarrow NO + 2\ H_2O)$$
$$3(2\ Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2\ e^-)$$
$$2\ NO_3^- + 8\ H^+ + 6\ Cl^- \rightleftharpoons 2\ NO + 3\ Cl_2 + 4\ H_2O$$

(c) $$4(Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-)$$
$$NO_3^- + 10\ H^+ + 8\ e^- \longrightarrow NH_4^+ + 3\ H_2O$$
$$4\ Zn + NO_3^- + 10\ H^+ \rightleftharpoons 4\ Zn^{2+} + NH_4^+ + 3\ H_2O$$

(d) $$2(BrO^- + 2\ H^+ + 2\ e^- \longrightarrow Br^- + H_2O)$$
$$BrO^- + 2\ H_2O \longrightarrow BrO_3^- + 4\ H^+ + 4\ e^-$$
$$3\ BrO^- \rightleftharpoons 2\ Br^- + BrO_3^-$$

Problema 31

Iodul se recuperează din iodați în prezență de salpetru de Chile prin reacția:

$$HSO_3^- + IO_3^- \text{ formează } I_2 + SO_4^{2-} + H^+ + H_2O$$

(a) Cîte grame de iodat de sodiu, $NaIO_3$, reacționează cu 1,00 mol de $KHSO_3$?

(b) Cîte grame de iod, I_2, se obțin?

Răspuns

Ecuația echilibrată este:

$$5\ HSO_3^- + 2\ IO_3^- \rightleftharpoons I_2(s) + 5\ SO_4^{2-} + 3\ H^+ + H_2O(l)$$

(a) Etapa I

Se dă 1,00 mol de HSO_3^-

Scanned with OKEN Scanner

Etapa II

$$(\text{moli } HSO_3^-)\left(\frac{\text{moli } IO_3^-}{\text{mol } HSO_3^-}\right) = \text{moli } IO_3^-$$

$$1{,}00 \times 2/5 = 0{,}400 \text{ moli } IO_3^-$$

0,400 moli IO_3^- se obţin din 0,400 moli $NaIO_3$.

Etapa III

$$(\text{moli } NaIO_3)\,(\text{g } NaIO_3/\text{mol}) = 0{,}400 \times 198 = 79{,}2 \text{ } NaIO_3$$

(b) Etapa I
Se dă 1,00 mol de $KHSO_3$

Etapa II

$$(\text{moli } KHSO_3)\left(\frac{\text{moli } I_2}{\text{mol } KHSO_3}\right) = \text{moli } I_2$$

$$1{,}00 \times 1/5 = 0{,}200 \text{ moli } I_2$$

Etapa III

$$(\text{moli } I_2)\,(\text{g } I_2/\text{mol}) = \text{g } I_2$$

$$0{,}200 \times 254 = 50{,}8 \text{ g } I_2 \text{ format.}$$

Problema 32

Clorul, folosit la purificarea apei de băut, se obţine prin electroliza NaCl topite din care rezultă sodiu lichid şi clor gazos.

(a) Cîte grame de clorură de sodiu sînt necesare pentru a produce 355 grame de clor gazos?

(b) Ce volum va ocupa acest gaz în condiţii normale de temperatură şi presiune?

Răspuns

$$2\ NaCl(l) \longrightarrow 2\ Na(l) + Cl_2(g)$$

(a) Etapa I

$$\text{g } Cl_2/\text{g } Cl_2/\text{mol} = \text{moli } Cl_2$$

$$355/71{,}0 = 5{,}00 \text{ moli } Cl_2$$

Etapa II

$$(\text{moli } Cl_2)\left(\frac{\text{moli NaCl}}{\text{mol } Cl_2}\right) = \text{moli NaCl}$$

$$5{,}00 \times 2/1 = 10{,}0 \text{ moli NaCl}$$

Etapa III

$$(\text{moli NaCl})\,(\text{g NaCl/mol}) = \text{grame NaCl}$$

$$10{,}0 \times 58{,}5 = 585 \text{ g NaCl necesare}$$

Scanned with OKEN Scanner

(b) Pentru a afla volumul în condiții normale de temperatură și presiune

$$(\text{moli } Cl_2)\left[\frac{\text{litri } Cl_2}{\text{mol } Cl_2}\right] = \text{litri } Cl_2$$

$$5{,}00 \times \frac{22{,}4}{1} = 112 = 1{,}12 \times 10^2 \text{ litri}$$

Problema 33

Un acumulator de plumb de 6 V conține 700 g de $H_2SO_4(l)$ pur dizolvat în apă.

(a) Cîte grame de carbonat de sodiu solid, Na_2CO_3, vor fi necesare pentru a neutraliza acest acid (formînd CO_2 gazos și H_2O) dacă s-ar răsturna acumulatorul și s-ar vărsa acidul?

(b) Cîți litri de soluție 2,0 M de Na_2CO_3 ar fi necesari?

Răspuns

$$2\,H^+ + CO_3^{2-} \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$$

(a) Etapa I

moli H_2SO_4 = (g H_2SO_4)/(g H_2SO_4/mol) = 700/98,1 moli = 7,14 moli

Etapa II

$$\text{moli } H^+ = (\text{moli } H_2SO_4)\left(\frac{\text{moli } H^+}{\text{mol } H_2SO_4}\right) = 7{,}14 \times 2/1 \text{ moli} = 14{,}3 \text{ moli}$$

$$\text{moli } CO_3^{2-} = (\text{moli } H^+)\left(\frac{\text{moli } CO_3^{2-}}{\text{mol } H^+}\right) = 14{,}3 \times 1/2 \text{ moli} = 7{,}14 \text{ moli}$$

Etapa III

g Na_2CO_3 = (moli Na_2CO_3) (g Na_2CO_3/mol) = 7,14 × 106 g = 757 g

(b) Etapele I și II sînt la fel ca la punctul (a).

Etapa III

$$\text{volum } Na_2CO_3\ 2{,}0\ M = \left(\frac{\text{moli } Na_2CO_3 \text{ necesari}}{\text{concentrația molară a soluției de } Na_2CO_3}\right)$$

$$\text{volum } Na_2CO_3 = \left(\frac{7{,}14 \text{ moli}}{2{,}0 \text{ moli/litru}}\right) = 3{,}57 \text{ litri}$$

Problema 34

Acidul azotic, HNO_3, se formează prin următorul procedeu

$$3\,NO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2\,HNO_3(l) + NO(g)$$

Scanned with OKEN Scanner

Acidul concentrat comercial conține 68% HNO_3 în greutate în apă. Soluția este 15 *M*. Câți litri de acid azotic concentrat sînt necesari pentru a reacționa cu 0,100 kg cupru metalic?

$$Cu + H^+ + NO_3^- \text{ formează } Cu^{2+} + NO_2 + H_2O$$

Răspuns

$$Cu(s) + 4\,H^+ + 2\,NO_3^- \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2\,NO_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

Etapa I

$$\text{moli Cu} = \text{g Cu/g Cu/mol}$$
$$100/63{,}5 = 1{,}57 \text{ moli Cu}$$

Etapa II

$$(\text{moli Cu})\left(\frac{\text{moli } H^+}{\text{mol Cu}}\right) = \text{moli } H^+$$
$$1{,}57 \times 4/1 = 6{,}28 \text{ moli } H^+$$
$$(\text{moli } H^+)\left(\frac{\text{moli } HNO_3}{\text{mol } H^+}\right) = \text{moli } HNO_3$$
$$6{,}28 \times 1/1 = 6{,}28 \text{ moli } HNO_3$$

Etapa III

$$\frac{\text{moli } HNO_3}{\text{moli/litru}} = \text{litri } HNO_3$$
$$6{,}28/15 = 0{,}419 \text{ litri, sau aproximativ } 0{,}42 \text{ litri } HNO_3$$

Problema 35

Cîte grame de argint metalic vor reacționa cu 2,0 litri de HNO_3 6 *M*? Reactanții și produșii de reacție sînt:

$$Ag + H^+ + NO_3^- \text{ formează } Ag^+ + NO + H_2O$$

Răspuns

$$3\,Ag(s) + 4\,H^+ + NO_3^- \rightleftharpoons 3\,Ag^+ + NO + 2\,H_2O$$

Etapa I

$$\text{moli } HNO_3 = (\text{volum } HNO_3)\,(\text{conc. molară } HNO_3) = (\text{litri})(\text{moli/litru})$$
$$= 2{,}0 \times 6{,}0 = 12 \text{ moli } HNO_3$$

Etapa II

$$(\text{moli } HNO_3)\left(\frac{\text{moli Ag}}{\text{mol } HNO_3}\right) = \text{moli Ag}$$
$$12 \times 3/4 = 9{,}0 \text{ moli Ag}$$

Scanned with OKEN Scanner

Etapa III

$$\text{moli Ag} \times \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \text{grame Ag}$$

$$9{,}0 \times 108 = 9{,}7 \times 10^2 \text{ g Ag.}$$

Problema 36

Cîți mililitri de soluție 0,050 *M* de $KMnO_4$ sînt necesari pentru a oxida 2,00 grame de $FeSO_4$ în soluție acidă diluată?

Răspuns

$$5\ Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\ H^+ \rightleftharpoons 5\ Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\ H_2O$$

Etapa I

$$\text{moli } FeSO_4 = \text{g } FeSO_4/\text{g } FeSO_4/\text{mol}$$

$$\frac{2{,}00 \text{ g}}{152 \text{ g/mol}} = 0{,}0132 \text{ moli } FeSO_4$$

Etapa II

$$(\text{moli } FeSO_4)\left(\frac{\text{moli } MnO_4^-}{\text{mol } FeSO_4}\right) = \text{moli } MnO_4^- \text{ necesari}$$

$$1{,}32 \times 10^{-2} \times 1/5 = 0{,}264 \times 10^{-2} \text{ moli } MnO_4^-$$

Etapa III

$$\left(\begin{array}{c}\text{volumul}\\ \text{soluției}\\ \text{de } MnO_4^-\end{array}\right) = \left(\frac{\text{moli } MnO_4^- \text{ necesari}}{\text{concentrația molară a } MnO_4^-}\right) = \frac{0{,}264 \times 10^{-2} \text{ moli}}{0{,}050 \text{ moli/litru}}$$

$$= 5{,}3 \times 10^{-2} \text{ litri} = (5{,}3 \times 10^{-2} \text{ litri}) \times 1000 \text{ ml/litru}$$

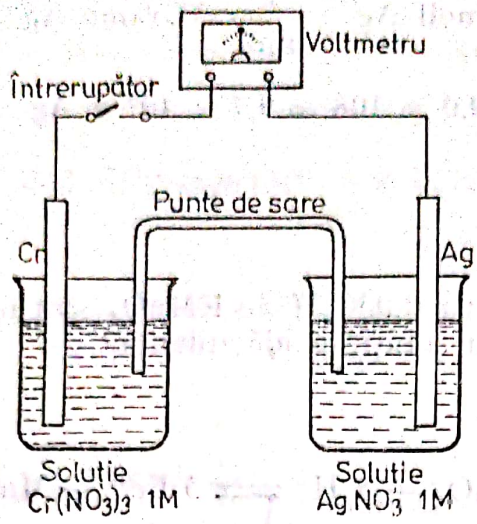
$$= 53 \text{ ml}$$

PROBLEME PROPUSE PENTRU TEST

Următoarele întrebări sînt propuse pentru o probă de control la care se permite folosirea Manualului. Ele sînt mai multe decît este necesar și de aceea trebuie efectuată o selecție.

Întrebările 1-9 se referă la următoarea experiență: pentru a construi o celulă simplă, un elev a introdus o sîrmă de crom într-un pahar conținînd o soluție 1 *M* de $Cr(NO_3)_3$. Într-un alt pahar, conținînd o soluție de $AgNO_3$ 1 *M*, el a introdus o sîrmă de argint. Electrozii sînt conectați, așa cum se

vede în diagramă. Pentru a face legătura între soluțiile din cele două pahare se folosește o punte de sare.



1. Cînd se închide contactul, se va produce oxidarea la electrodul de $\frac{\text{v}}{\text{v}}$ (Cr, Ag).

Răspuns: Cr.

2. Electronii circulă prin circuitul exterior (sîrmă și voltmetru) de la electrodul de _____ (Ag, Cr) la electrodul de _____ (Ag, Cr).

Răspuns:

De la electrodul de Cr la electrodul de Ag.

3. (a) Electrodul de _____ (Ag, Cr) este catodul.

(b) Ionii pozitivi din soluție vor migra spre _____ (catod, anod).

Răspuns

(a) Ag.
(b) Catod.

4. După ce celula a funcționat cîtva timp, care electrod va prezenta o creștere în greutate? _____ (Ag, Cr).

Răspuns: Ag.

5. Dacă se lasă să treacă prin sistem un mol de electroni, ce modificări molare se vor produce la electrodul de Ag? Ce diferență în grame se va constata la electrodul de Cr? (Ag, 107,9; Cr, 52,0).

Răspuns

La electrodul de Ag se va adăuga un mol; din electrodul de Cr se vor pierde 17,3 g.

6. Care este potențialul maxim posibil al acestei celule?

Răspuns: 1,54 volți

Scanned with OKEN Scanner

7. Cînd se stabilește echilibrul, potențialul (a) va crește pînă la o valoare maximă, (b) va scădea la zero, (c) nu se va modifica?

Răspuns: (b) Va scădea la zero.

8. Dacă se scoate puntea de sare, potențialul (a) va crește pînă la valoarea maximă, (b) va scădea la zero, (c) nu se va modifica.

Răspuns: (b) Va scădea la zero.

9. Dacă în paharul conținînd ioni de Ag^+ se adaugă 50 ml de sulfură de sodiu, Na_2S, 2 *M* pentru a precipita Ag_2S, potențialul (a) va crește, (b) va scădea, (c) va rămîne constant.

Răspuns: (b) Va scădea.

Întrebările 10-12 se referă la următoarele ecuații:

(a) $K(s) + H_2O$ (apă distilată)

(b) $Cl_2(g) + Br^-(aq)$

(c) $Cu(s) + Ni^{2+}(aq)$ [reamintiți-vă că în asemenea reacții Cu trece în $Cu^{2+}(aq)$]

(d) $SO_2(g) + MnO_4^-(aq)$ în soluție acidă, H^+, formînd $Mn^{2+}(aq)$ și $SO_4^{2-}(aq)$

10. Scrieți ecuațiile globale pentru procesele (a)—(d) de mai sus.

Răspuns

(a) $K(s) + H_2O \rightleftharpoons K^+(aq) + 1/2\ H_2(g) + OH^-(aq)$

(b) $Cl_2(g) + 2\ Br^-(aq) \rightleftharpoons 2\ Cl^-(aq) + Br_2(l)$

(c) $Cu(s) + Ni^{2+}(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + Ni(s)$

(d) $2\ MnO_4^-(aq) + 5\ SO_2(g) + 2\ H_2O \rightleftharpoons 2\ Mn^{2+}(aq) + 5\ SO_4^{2-}(aq) + 4\ H^+(aq)$

11. Calculați pe $E°$ a reacțiilor globale.

Răspuns

a) 2,09 volți; (b) 0,30 volți; (c) — 0,59 volți; (d) 1,35 volți.

12. Care dintre reacții nu se va produce spontan?

Răspuns: (c)

13. Scrieți ecuația și stabiliți coeficienții pentru următoarea reacție de oxidare-reducere, folosind metoda reacțiilor parțiale.

$$Cu(s) + NO_3^-(aq) + H^+(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + NO(g) + H_2O$$

Răspuns

$$3[Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\ e^-]$$

$$2[NO_3^-(aq) + 4\ H^+(aq) + 3\ e^- \longrightarrow 2\ H_2O + NO(g)]$$

$$3\ Cu(s) + 2\ NO_3^-(aq) + 8\ H^+(aq) \rightleftharpoons 3\ Cu^{2+}(aq) + 4\ H_2O + 2\ NO(g)$$

Scanned with OKEN Scanner

14. Care este agentul oxidant din întrebarea 13?

Răspuns: NO_3^-

15. Scrieți ecuația și stabiliți coeficienții, folosind metoda reacțiilor parțiale.

$$Al(s) + I_2(s) \text{ formează } Al^{3+}(aq) + I^-(aq)$$

Răspuns

$$Al(s) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3\,e^-$$

$$1/2\ I_2(s) + e^- \longrightarrow I^-(aq)$$

Pentru fiecare atom de aluminiu trebuie să se formeze trei ioni iodură:

$$Al(s) + 3/2\ I_2(s) \rightleftharpoons Al^{3+}(aq) + 3\ I^-(aq)$$

sau

$$2\ Al(s) + 3\ I_2(s) \rightleftharpoons 2\ Al^{3+}(aq) + 6\ I^-(aq)$$

16. Scrieți ecuația și stabiliți coeficienții pentru reacția

$$Fe^{3+} + Sn^{2+} \text{ formează } Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Răspuns

$$2(Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+})$$

$$Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2\,e^-$$

$$2\ Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2\ Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

17. Scrieți ecuația și stabiliți coeficienții pentru reacția:

$$Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H^+ \text{ formează } Fe^{3+} + Cr^{3+} + H_2O$$

Răspuns

$$6(Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-)$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \longrightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

$$6\ Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ \rightleftharpoons 6\ Fe^{3+} + 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

18. Care este compusul în care clorului i se atribuie numărul de oxidare +5?

(a) $HClO_4$

(b) $HClO_3$

(c) $HClO_2$

(d) HClO

(e) HCl

Răspuns: (b)

Scanned with OKEN Scanner

19. Patru elemente ipotetice, A, B, C și D, formează ionii apoși A^{2+}, B^{2+}, C^{2+} și D^{2+}. Următoarele indicații arată că unele reacții pot sau nu să aibă loc. Folosiți aceste date pentru a așeza perechile metal-ion într-o anumită ordine a potențialelor de oxidare-reducere, începînd cu reacția de oxidare care are cea mai mare tendință de cedare de electroni.

$B^{2+} + D \longrightarrow D^{2+} + B$ (reacționează mult)

$B^{2+} + A$ (nu reacționează practic deloc)

$D^{2+} + C \longrightarrow C^{2+} + D$ (reacționează mult)

Răspuns

$$C \longrightarrow C^{2+} + 2\,e^-$$

$$D \longrightarrow D^{2+} + 2\,e^-$$

$$B \longrightarrow B^{2+} + 2\,e^-$$

$$A \longrightarrow A^{2+} + 2\,e^-$$

20. Care, dintre următoarele specii, vor oxida I^- la I_2, dar nu și Br^- la Br_2?

(a) Fe^{3+} la Fe^{2+}

(b) Fe^{2+} la Fe

(c) Sn^{2+} la Sn

(d) MnO_4^- la Mn^{2+}

(e) Na^+ la Na

Răspuns: (a)

21. Folosind notațiile „A" și „F", indicați dacă următoarele afirmații sînt adevărate sau false.

(a) Fierul metalic poate reduce Fe^{3+} la Fe^{2+}.

(b) Cuprul metalic se poate dizolva în acid azotic degajînd H_2 gazos.

(c) Oxigenul din aerul umed poate oxida Fe^{2+} la Fe^{3+}.

(d) Nichelul poate reduce Sn^{2+} la Sn, dar nu poate reduce Co^{2+} la Co.

Răspuns

(a) A

(b) F

(c) A

(d) A

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 16

STRUCTURA MOLECULARĂ

SCOP ȘI METODICĂ

Acest capitol răspunde elevilor care poate v-au pus întrebarea „Cum se determină geometria unei molecule?". În plus, noțiunea de izomerie introdusă în acest capitol, va fi utilă în Capitolul 18.

Ideea centrală este importanța structurii, pe lîngă compoziție ca atare. Pînă în această fază a cursului, elevul nu a întîlnit multe cazuri în care o formulă dată să poată reprezenta mai mulți compuși. Izomeria nu este o noțiune de bază într-un studiu introductiv al chimiei anorganice.

Izomeria etanolului și a eterului metilic reprezintă firul conducător al întregului capitol. În paragrafele 16-1 și 16-2, elevul urmărește raționamentul care conduce inițial la recunoașterea diferențelor dintre cei doi compuși; și anume, comparînd comportarea lor chimică față de substanțe cunoscute, se deduc două formule. În paragrafele următoare se ilustrează, cu aceeași pereche de compuși, utilizarea metodelor spectroscopice.

REZUMAT

În paragraful 16-1 se consideră compoziția și structura cu ajutorul diverselor tipuri de formule (empirice, moleculare, structurale). În paragraful 16-2 se folosește ca exemplu etanolul.

Interacțiunea energiei cu materia este pusă în evidență în paragraful 16-3.

Următoarele trei paragrafe se ocupă cu tipurile particulare de interacțiuni ale energiei: difracția, în special a razelor X (16-4), spectroscopia în infraroșu (16-5) și rezonanța magnetică nucleară, RMN (16-6).

Urmează o recapitulare (16-7).

NOȚIUNI NOI

1. Importanța structurii în stabilirea comportării chimice.

2. Determinarea structurii moleculare prin metode care măsoară interacțiunea energiei cu molecula.

Scanned with OKEN Scanner

PROGRAM ŞI MATERIALE AJUTĂTOARE

Timp sugerat — 5 zile

Paragraful din text	Tema şi alte lucrări	Exerciţii	Probleme		
			Uşoare	Medii	Grele
16-1	Diferite tipuri de formule	1	1	4	2, 3
16-2	Determinarea structurii etanolului	2–5	5	6–8	9, 10
16-3	Energia şi structura moleculelor			11	
16-4	Metode de difracţie				
16-5	Metode spectroscopice		12, 13	14	
16-6	Rezonanţa magnetică nucleară		15–17	18–20	21
16-7	Recapitulare				

Notă: Experienţa 37 poate fi făcută oricînd în cursul Capitolului 16.

TRATARE

METODE CHIMICE DE DETERMINARE A STRUCTURII

16-1. Diferite tipuri de formule

Formula empirică. Înainte de a începe să discutăm diversele formule şi modul în care se stabilesc, este bine să reamintim elevului că acest lucru nu este un exerciţiu inutil. Oricare compus trebuie să parcurgă această etapă înainte de a se spune că este „cunoscut".

Am întîlnit deseori pînă acum în curs formule empirice în situaţii în care *doar* acest tip de formulă poate fi găsită. Nu există şi o altă formulă moleculară pentru SiO_2 sau NaCl solide. Insistaţi asupra *izomerilor*, pe care elevul nu i-a prea folosit pînă acum, şi lămuriţi faptul că ei apar pentru că există multe moduri de a lega între ei aceiaşi atomi. Aveţi grijă să folosiţi metoda molului şi nu cea a procentelor în greutate la calcularea formulelor empirice.

Formula moleculară. Aceasta se reduce la o determinare a masei molare cînd se iau suficiente unităţi de formule empirice pentru a rezulta masa molară.

Formula structurală. Manualul descrie foarte bine (în paragraful 16-2) cum se utilizează diferenţele de comportare în reacţii pentru a diferenţia diversii izomeri posibili. Există, totuşi, şi alte metode, una dintre ele constînd în sintetizarea compusului pe o cale care să furnizeze dovada finală a structurii.

16-2. Determinarea structurii etanolului

Metodele descrise în paragraful precedent sînt aplicate la etanol. Principala noutate pentru elev este cuprinsă în ultima întrebare: „Cum sînt aranjaţi atomii?". Figura 16-2 din Manual arată o modalitate de a ajunge la structurile posibile folosind doar numărul din fiecare fel de atomi şi capacitatea

Scanned with OKEN Scanner

lor normală de legătură. Structurile unui număr imens de compuși au fost găsite în acest mod. Remarcați că noțiunea de grupă funcțională facilitează această sarcină. Elevul va studia grupele funcționale în Capitolul 18.

METODE FIZICE DE DETERMINARE A STRUCTURII MOLECULARE

16-3. Energia și structura moleculară

Discutați acest paragraf referindu-vă la Capitolul 8 în care s-a studiat interacțiunea luminii (vizibilă și ultravioletă) cu atomii. Reamintiți că energia vine sub formă de cuante de diverse dimensiuni. Unele produc un anumit tip de interacțiuni cu materia; altele pot provoca alte tipuri de interacțiuni.

16-4. Metode de difracție

Fenomenul de difracție a razelor X este tratat empiric. I se spune elevului că razele X sînt reflectate de un cristal dînd diagrame care dezvăluie distanța și aranjamentul atomilor. Nu se menționează interferența constructivă și distructivă. Figura 16-8 din Manual arată tipul de diagramă de linii obținută la o probă fin divizată (o diagramă de „pulbere").

Metodele de difracție a razelor X pentru determinarea distanței dintre atomi în cristale au apărut după prezicerea formulată de Max von Laue în 1912 că cristalele ar da o diagramă de difracție dacă lungimea de undă a luminii folosită ar fi tot atît de mică, de ordinul de mărime al distanței dintre atomii din cristal. Doi savanți englezi, W.H. Bragg și fiul său, W.L. Bragg, au găsit că dispersia razelor X poate fi explicată ca o reflecție a razelor de către straturile succesive de atomi din cristal. La un unghi definit, θ, între fasciculul de lungime de undă λ și straturile atomice din cristal, reflecțiile diferitelor straturi se intensifică. Ecuația este

$$n\lambda = 2\ d\ \sin\ \theta$$

în care n este un număr întreg și d este distanța dintre straturile reflectante.

Datele experimentale sînt comparate cu diagramele de difracție calculate pe baza unor modele raționale. Împachetări diferite implică spații diferite între straturile de atomi (valoare diferită a lui d) și, deci, diagrame de difracție diferite. Împachetarea și raza atomică presupusă se variază pînă cînd se găsește un model care reproduce diagrama observată. Pentru împachetări simple (ca în metale și în solidele ionice simple) nu este greu de a găsi parametrii corespunzători. La cristalele moleculare, analiza este totuși mai dificilă.

În cercetarea curentă, calculatoarele joacă un rol important în continuă dezvoltare. În unele dispozitive, ele dirijează aparatul de raze X pentru colectarea de date și apoi prelucrează rezultatele. În final, calculatorul introduce calculele făcute într-un dispozitiv de reprezentare grafică, care desenează două imagini stereoscopice ale structurii. Figura 16-1 prezintă o asemenea pereche de reprezentări ale unei părți dintr-un cristal de TiO_2. Folosind un stereoscop sau privind imaginile de la o anumită distanță, reprezentările vor apărea tridimensionale.

Metodele de raze X sînt aplicabile la solide pe un interval larg de temperatură. Metodele nu sînt aplicabile la compușii în fază gazoasă, iar în studiile

Scanned with OKEN Scanner

de raze X ale lichidelor, diagramele de difracție sînt greu de interpretat din cauza împachetării dezordonate a moleculelor. În nici una dintre faze, atomii de hidrogen nu sînt localizați cu precizie.

Celelalte două metode menționate în acest paragraf se folosesc în mai mică măsură decît difracția de raze X. Difracția electronică este aplicabilă doar la gaze, deoarece gradul de dispersie din faza condensată este prea mare.

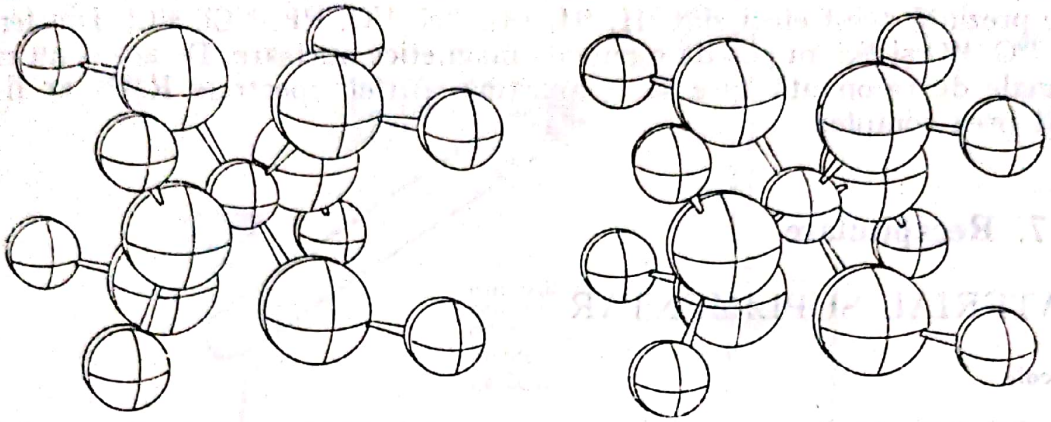


Fig. 16-1. Vederi stereoscopice ale unei părți dintr-un cristal de TiO_2 deduse cu ajutorul calculatorului

Difracția neutronilor a început să fie aplicată odată cu apariția fasciculelor de neutroni cu viteză mare din pilele nucleare. Această tehnică este importantă, deoarece localizează foarte precis atomii de hidrogen. Deoarece sursele de neutroni nu sînt foarte accesibile, difracția neutronilor este mai puțin frecvent folosită decît difracția razelor X.

16-5. Metode spectroscopice

Deși în Tabelul 16-1 din Manual sînt indicate metodele spectroscopice pentru studiul vibrației și rotației, mult mai multă importanță se acordă vibrației moleculare decît rotației. Motivul ar fi că existența frecvențelor de vibrație caracteristice sau „rezonante" într-un sistem în vibrație este mai frecvent întîlnită (diapazoane, talgere, arcuri vibratoare etc.). Este bine să accentuați acest lucru, deoarece spectroscopia de vibrație are o aplicabilitate mai largă (solide, lichide și gaze) și este mult mai des folosită. Fiecare specie moleculară are un spectru al absorbției care poate fi asemuit cu o amprentă digitală. De aceea, spectrul are o deosebită importanță pentru analiza, atît calitativă, cît și cantitativă.

Pentru a ilustra spectroscopia în infraroșu, se folosesc datele pentru etanol și eter metilic. Am concentrat atenția elevilor asupra a numai două benzi din spectru, deși, evident, există mai multe benzi. Dacă elevii întreabă despre celelalte semnale, li se poate spune că rezultă din alte vibrații. În special vibrații de întindere C—C și C—O, plus vibrații de deformație C—H și O—H.

16-6. Rezonanța magnetică nucleară, RMN

Din punct de vedere analitic, rezonanța magnetică nucleară are aceeași valoare potențială discutată mai înainte la spectroscopia în infraroșu. Metoda depinde de proprietățile magnetice nucleare care permit ca unele nuclee să

absoarbă frecvenţe de microunde atunci cînd sînt supuse unui cîmp magnetic intens. Frecvenţele reale absorbite identifică tipul de nucleu şi vecinătăţile sale chimice.

Din nou se folosesc ca exemple etanolul şi eterul metilic. Informaţii privind tipurile de protoni şi numărul lor nu se pot obţine atît de uşor prin alte procedee. Metoda RMN are un dezavantaj pe care nu îl prezintă spectroscopia în infraroşu. Ea poate detecta doar anumite nuclee. Printre nucleele uzuale care prezintă acest efect sînt ^{1}H, ^{2}H, ^{13}C, ^{14}N, ^{17}O, ^{19}F, ^{35}Cl, ^{37}Cl. Din fericire ^{12}C, ^{16}O, ^{18}O şi ^{32}S nu posedă momente magnetice nucleare. De aceea nu există semnale de rezonanţă care să le aparţină. Altfel, spectrele RMN ar fi fost mult prea complexe.

16-7. Recapitulare

MATERIAL SUPLIMENTAR

Articole

G.C. Pimentel, Spectroscopia în infraroşu, un instrument pentru chimist, *J. Chem. Education*, **37**, 651—657 (1960). Util pentru profesor; bun şi pentru elevul avansat.

Cărţi

G.M. Barrow, PHYSICAL CHEMISTRY *(Chimie fizică)*, McGraw-Hill, New York (1966). Capitolul 10 cuprinde o *tratare detaliată excelentă pentru profesor*, dar este prea avansată pentru elevul de liceu. Capitolul cuprinde spectroscopia de rotaţie, vibraţie şi electronică, cu detalii cantitative.

G.M. Barrow, THE STRUCTURE OF MOLECULES (*Structura moleculelor*), W.A. Benjamin, Inc., New York (1963). O carte complet nematematizată pentru începători. Capitolele 1 şi 2 sînt extrem de utile. Celelalte capitole tratează spectroscopia de rotaţie şi de emisie.

W.S. Brey, Jr., PHYSICAL METHODS FOR DETERMINING MOLECULAR GEOMETRY (*Metode fizice de determinare a geometriei moleculare*), Reinhold Publishing Corp., New York (1965). Capitolele 1—3, 7 şi 8 sînt utile pentru materialul din capitolul de faţă. Capitolul 4 cuprinde momentele de dipol şi este deci util pentru Capitolul 17 din această carte.

J.R. Dyer, APPLICATIONS OF ABSORPTION SPECTROSCOPY OF ORGANIC COMPOUNDS (*Aplicaţii ale spectroscopiei de absorbţie la compuşii organici*), Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J. (1965). Capitolele 3 şi 4 se ocupă de spectroscopia în infraroşu şi RMN. Recomandată în special profesorilor, dar poate fi citită şi de elevi mai bine pregătiţi.

DISCUTAREA PRINCIPIILOR DE BAZĂ

DETERMINAREA COMPOZIŢIEI

Unii elevi pot fi interesaţi de modul în care se determină compoziţia. Aceste teste calitative pot fi descrise sau făcute de elevi.

Prima etapă este determinarea elementelor conţinute în compus. Un test pentru carbon este conclusiv şi poate fi făcut rapid (şi calitativ) prin metoda CuO (Figura 16-2). Cînd un compus organic este amestecat cu oxid de cupru (CuO) şi încălzit puternic se formează CO_2 şi apă, care pot fi detectate (identificate) prin teste uzuale specifice.

După ce s-a stabilit că substanţa conţine într-adevăr carbon (şi hidrogen), devine interesant de aflat ce alte elemente mai conţine. Cel mai des se găsesc

Scanned with OKEN Scanner

oxigenul, sulful, azotul și halogenii. La mulți compuși anorganici, analiza calitativă constă din teste pentru anionii (de exemplu, Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, $H_2PO_4^-$ etc.) și cationii (de exemplu, Na^+, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+} etc.) din care sînt constituiți. În majoritatea compușilor organici care conțin halogen, azot și sulf, aceste elemente sînt legate covalent și nu disociază sub formă de ioni la dizolvarea compusului într-un solvent. Astfel, un test pentru Br^-,

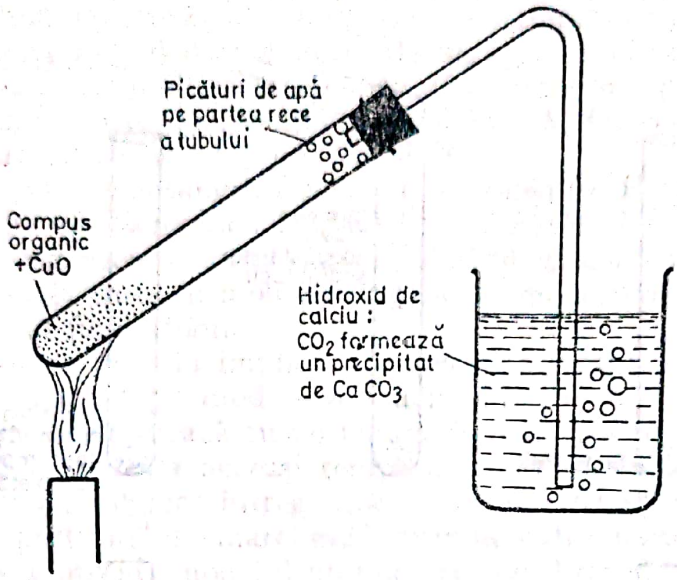


Fig. 16-2. Metoda CuO pentru identificarea carbonului și hidrogenului

pozitiv în cazul bromurii de sodiu, nu va da rezultate pozitive pentru un compus de tipul bromobenzenului, C_6H_5Br, care este un compus lichid cu o solubilitate neglijabilă în apă.

Deoarece în această etapă a cercetării nu ne interesează *cum* este legat un atom de brom, azot sau sulf de ceilalți atomi din compusul necunoscut, ci doar prezența sau absența acestora în compus, metoda experimentală folosită constă în supunerea compusului la tratamente drastice cu un reactant care va pune în libertate elementele respective din combinația lor organică și ne permit apoi să aplicăm testele uzuale pentru detectarea prezenței lor.

Procedeul uzual este de a încălzi puternic compusul (pînă la roșu) cu sodiu metalic. Are loc o descompunere avansată, iar halogenii, azotul și sulful sînt transformați în ioni halogenură, ioni sulfură și ioni cianură (prin combinarea cu carbonul prezent în compus). Analiza este apoi completată, analizînd o soluție apoasă a acestor ioni. Aceste teste pot fi găsite în orice manual de chimie organică experimentală. Figura 16-3 prezintă modul de lucru.

DOVEZI CHIMICE PENTRU EXISTENȚA ATOMILOR

Raționamentul prin care dovezile chimice duc la ipoteza atomică este direct.

1. *Există compuși și elemente.* Operațional, un element este o substanță care *nu poate* fi descompusă în două sau mai multe substanțe diferite, iar un compus este o substanță care *poate* fi descompusă în două sau mai multe substanțe diferite.

2. În ceea ce privește compușii, s-a stabilit că ei au compoziții definite (pe baza maselor relative ale elementelor pe care le conțin). Faptul că există unele excepții de la această afirmație (de exemplu, $Cu_{1,8-2}S$) nu neagă valabilitatea sa generală. Compoziția definită nu dovedește prin ea însăși existența atomilor — ea este doar concordantă cu existența lor. Lipsa unei compoziții definite nu infirmă existența atomilor — lipsa este explicată presupunînd că unele poziții din structura cristalină sînt vacante.

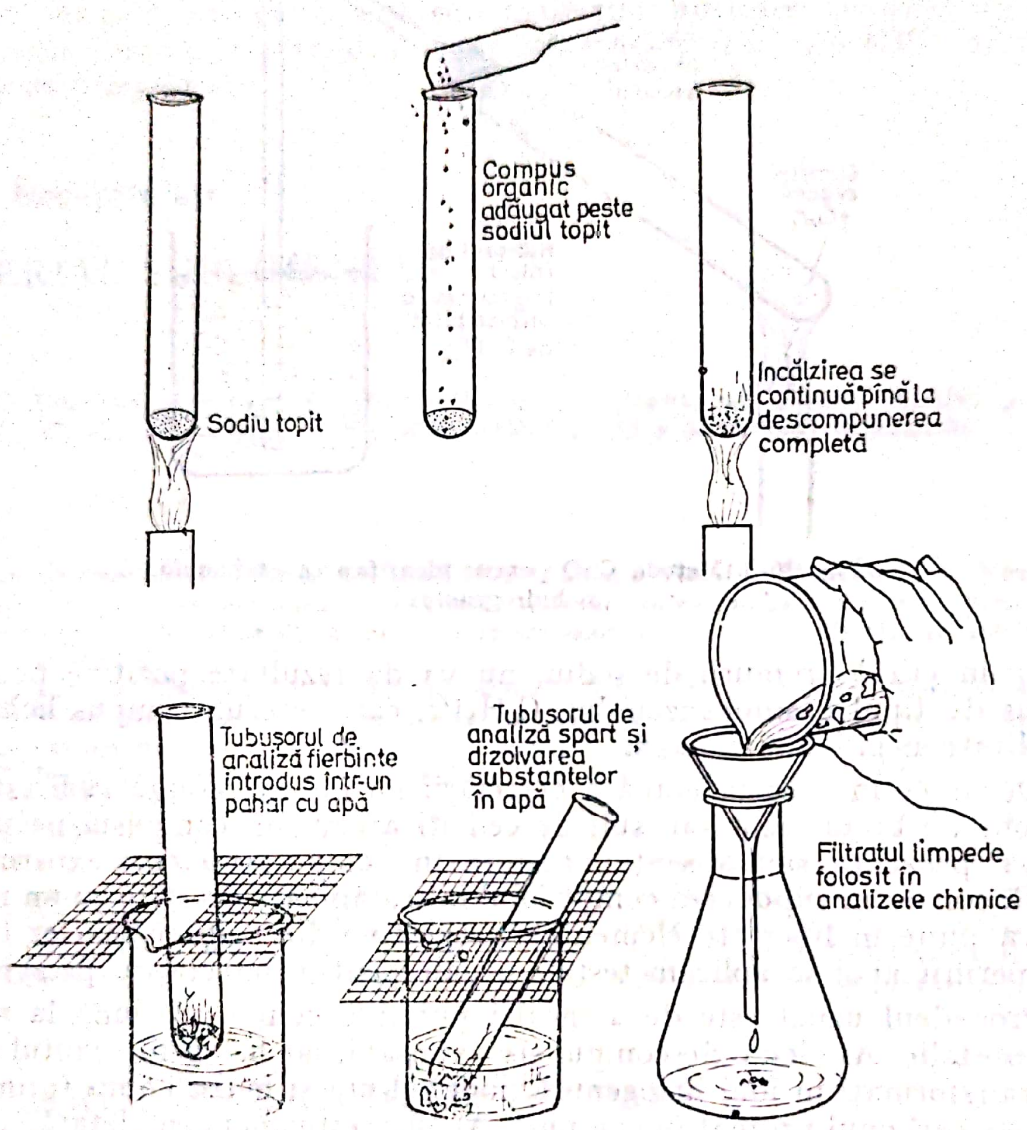


Fig. 16-3. Metoda topirii cu sodiu pentru identificarea atomilor de halogen, S și N într-un compus organic

3. Cînd două elemente se combină, formînd doi compuși diferiți, masele unui element care reacționează cu o cantitate fixă din celălalt element, sînt corelate prin raporturi de numere întregi simple *(legea proporțiilor multiple)*.

4. Gazele reacționează în proporții simple de volume, iar volumul oricărui produs gazos comportă un raport de numere întregi față de oricare reactant gazos *(legea volumelor la combinarea gazelor)*.

Prima dovadă pentru existența elementelor și a compușilor este concordantă cu ipoteza atomică, dar nu o implică. Aceasta se demonstrează prin diferențierea dintre elemente și compuși care a fost făcută cu secole înainte ca Dalton să propună teoria atomică.

Scanned with OKEN Scanner

Cea de a doua dovadă pune cîteva probleme efective asupra structurii materiei. De ce reacționează elementele doar în anumite raporturi? Acest lucru ne face să considerăm modele ale structurii materiei — modele care ar „explica" compoziția definită a compușilor. Totuși, odată în plus, dovada este concordantă cu teoria atomică (într-un mod intuitiv satisfăcător), dar nu o sugerează prin ea însăși.

Cea de a treia dovadă sugerează *într-adevăr* teoria atomică. Relații simple de numere întregi sugerează „unități" sau „porțiuni". O cantitate dată de oxigen poate reacționa cu o „porțiune" de hidrogen sau cu două „porțiuni", dar nu cu 1,8732 „porțiuni". Aceste relații de numere întregi simple corelează întreaga chimie, inclusiv compoziția compușilor. Astfel compoziția lui NH_3 este corelată simplu cu aceea a lui NO și H_2O_2.

0,0625 g hidrogen reacționează cu 1,000 g oxigen (în H_2O_2)
0,8750 g azot reacționează cu 1,000 g oxigen (în NO)
3(0,0625) g hidrogen reacționează cu 0,8750 g azot (în NH_3)

O asemenea dovadă duce în mod natural la un model implicînd „porțiuni", „particule" sau, în fine, atomi.

Cea de a patra dovadă implică de asemenea relații de numere întregi, simple, dar în cu totul alt mod — volumele sînt corelate simplu. Două volume de hidrogen reacționează cu un volum de oxigen și produc două volume de vapori de apă (toate la aceeași temperatură și presiune). Odată în plus, asemenea relații de numere întregi duc la modele constituite oarecum din „unități" sau „porțiuni" și marchează drumul către ipoteza atomică.

Odată ce s-a propus modelul atomic trebuie doar să verificăm dacă el este în concordanță cu faptele experimentale cunoscute. Elevul însuși știe că o asemenea teorie este în concordanță cu multe experiențe pe care le-a făcut și este gata să creadă, fără să aibă nici o îndoială, că teoria rezistă la acest test.

Aceasta este esența raționamentului prin care dovezile chimice confirmă teoria atomică. Cei mai mulți elevi din clasele de chimie de la licee vor înțelege acest raționament. Teoria atomică ocupă o asemenea poziție centrală în chimie încît acest raționament trebuie prezentat cu maximum de grjiă.

DOVEZI PENTRU EXISTENȚA ATOMILOR DIN MIȘCĂRILE ATOMILOR ȘI MOLECULELOR

Alte dovezi pentru existența atomilor și moleculelor sînt cuprinse într-o serie de observații explicate cel mai bine prin mișcare. Conform legilor lui Newton asupra mișcării, aplicabile la toate corpurile vizibile, momentul (masa × viteza) se conservă (cînd forța globală este zero).

$$\Delta(mv) = 0$$

Forța, f, necesară pentru a accelera corpurile este egală cu produsul masei, m, cu accelerația, a:

$$f = ma$$

Energia cinetică a unui corp în mișcare este

$$E_c = 1/2\ mv^2$$

Dacă sînt posibile explicații cantitative presupunînd că exact aceleași relații se aplică și la particulele invizibile postulate, atomii și moleculele, atunci putem fi și mai siguri de existența lor. Acest lucru este adevărat pentru o serie mare de fenomene.

Scanned with OKEN Scanner

Comportarea gazelor

În 1738, Daniel Bernoulli, un fizician și matematician elvețian, a explicat presiunea gazelor prin mișcarea rapidă a particulelor mici de gaze. În 1748, savantul rus Lomonosov a propus o teorie cinetică pentru a explica atît efectele presiunii, cît și ale temperaturii în gaze. Aceste strălucitoare ipoteze timpurii ale teoriei atomice par să fi avut o contribuție redusă în promovarea concepției atomice a structurii materiei. Teoria cinetică detaliată a gazelor nu a fost elaborată decît cu peste o sută de ani mai tîrziu (1860—1890), după ce teoria atomică a fost dedusă din dovezi chimice.

Teoria cinetică a gazelor, elaborată pentru gazele „ideale" (constituite din particule cu masă, dar cu volum neglijabil și cu atracții neglijabile între particule), prezice remarcabil de bine comportarea gazelor reale. Ea este concordantă cu comportarea PVT, ipoteza lui Avogadro, vitezele de efuziune, fenomenele de difuziune și cu viscozitățile. Mai mult, vitezele de efuziune și difuziune ale diferitelor gaze sînt exact cele prezise de teoria cinetică a particulelor avînd mase egale cu masele moleculare determinate de chimiști.

Difuziunea în faze condensate

Difuziunea substanțelor în lichide și dependența sa de temperatură, conferă o nouă dovadă ideii că particulele (atomi, molecule și ioni) din lichide se află în mișcare și că mișcarea lor se accentuează cu creșterea temperaturii. Efectele cinetice în solide sînt mai greu de observat, dar este necesar să se postuleze mișcarea particulelor în solide pentru a explica topirea lor, evaporarea și dizolvarea formînd lichide și gaze în care efectele cinetice sînt vizibile.

Gazele la presiuni joase

Multe din experiențele descrise în cursul capitolului au loc în tuburi vidate în care apar unele efecte noi. Teoria de particule a gazelor ne ajută să le interpretăm.

Un vas cu o capacitate de 245 ml poate conține 0,01 moli (la 25°C și 1 atmosferă) și aproximativ 6×10^{21} molecule de gaz. Dacă se folosește o pompă bună de vid pentru a reduce presiunea la 10^{-8} atmosfere, vor rămîne 10^{-10} moli sau 6×10^{13} molecule. Deși acesta reprezintă un număr mare de molecule, ciocnirile dintre ele vor dispărea aproape complet. Aceasta înseamnă că distanța medie parcursă de o particulă între două ciocniri, numită *drumul liber mediu*, va fi foarte lungă. Dacă în fiecare mililitru se găsesc n particule cu diametrul d, drumul lor liber mediu va fi, în centimetri,

$$\text{drumul liber mediu} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n d^2}$$

Într-un gaz la presiunea atmosferică și 25°C, numărul de molecule pe mililitru este aproximativ $2{,}5 \times 10^{19}$. Dacă diametrul moleculelor este 3×10^{-8} cm, drumul liber mediu este 1×10^{-5} cm. Drumul liber mediu în aceste condiții este de 330 ori diametrul molecular și aproximativ de treizeci de ori distanța medie dintre molecule. Dacă presiunea și numărul de molecule sînt reduse la a milioana parte (10^{-6}) din valorile inițiale, drumul liber mediu crește la

Scanned with OKEN Scanner

10 cm. La 10^{-8} atmosfere, drumul liber mediu devine 1000 cm. Într-un vas de dimensiuni obișnuite, ciocnirile dintre molecule devin rare la această presiune — majoritatea ciocnirilor se fac cu pereții vasului.

Într-un tub umplut cu gaze, ca acela din Figura 8-5 (Manual, p. 127), orice electron termic în fază gazoasă se va ciocni cu moleculele de gaz și va fi deviat. Cînd se reduce cantitatea de gaz, drumul liber mediu al electronilor crește, ceea ce are drept rezultat faptul că, între ciocniri, ei pot fi accelerați de cîmpuri electrice pînă la viteze mari. Ei se ciocnesc astfel cu mai multă energie și transformă moleculele de gaz în ioni gazoși. Culoarea provine de la ionii excitați. La presiuni suficient de joase, majoritatea electronilor pot parcurge distanțe lungi, chiar pînă la capătul tubului, fără ciocniri. Ca rezultat se formează puțini ioni și, totodată, dispare și lumina.

SPECTROSCOPIA ÎN INFRAROȘU

Absorbția de energie în regiunea spectrală infraroșie este legată de mișcările de vibrație din cadrul moleculei. Frecvențele sînt determinate de geometria moleculară și de tăriile legăturilor chimice. Deoarece spectrele se obțin ușor în toate fazele, solidă, lichidă și gazoasă, tehnica în infraroșu este, probabil, cea mai importantă și cea mai des folosită de chimiști. Spectrele în infraroșu se înregistrează ca o activitate de rutină în lucrările de laborator ale cursurilor elementare de chimie la nivel universitar. În chimia organică, spectrul în infraroșu a căpătat un rol tot atît de important pentru identificarea compușilor ca temperaturile de topire.

Interpretările spectrelor în infraroșu se bazează pe o analiză a modului în care energia moleculară depinde de distanța internucleară. Se poate folosi o asemenea funcție de energie potențială deoarece mișcările nucleare sînt foarte lente în comparație cu mișcările electronilor. Deoarece nucleele vibrează în jurul pozițiilor lor de echilibru, distribuția electronilor se rearanjează continuu. Așadar, energia moleculelor se transformă în noua energie condiționată de distanțe internucleare mai mici decît distanța optimă. Această separare a mișcării electronilor și a mișcării nucleare se numește aproximația Born-Oppenheimer.

Deoarece reprezentarea energiei moleculare ca funcție de distanța internucleară corelează energia cu poziția, o putem numi reprezentarea energiei potențiale sau, mai pe scurt, o „funcție potențială". Curba continuă din Figura 16-4 prezintă o reprezentare tipică a energiei moleculare în funcție de distanța internucleară la o moleculă biatomică.

Figura 16-4 arată că energia moleculară este minimă cînd distanța internucleară este r_0. Aceasta stabilește lungimea legăturii la echilibru. Dacă se produce orice fel de schimbare a lungimii legăturii, energia crește stabilind o forță de revenire. Așadar, energia moleculară acționează ca un arc în măsura în care ne referim la mișcările lente ale nucleelor. Energia moleculară stabilește funcția potențială a mișcării de vibrație a atomilor.

Pentru a trata cantitativ problema, se aproximează funcția potențială cu o parabolă, așa cum se arată prin linia punctată din Figura 16-4. Această curbă este descrisă de o ecuație matematică simplă

$$V(r) = 1/2\ k(r - r_0)^2 = 1/2\ kx^2$$

în care $x = r - r_0$ = deplasarea de la distanța de echilibru. Forța de revenire implicată în această funcție potențială este

$$F = kx$$

Scanned with OKEN Scanner

care este exact legea lui Hooke a constantei de forță utilizată în mod obișnuit la vibrațiile obiectelor legate prin arcuri. Ultima ecuație este numită „aproximația armonică". Constanta forței de revenire, k, se determină matematic prin raza de curbură a funcției potențiale, $V(r)$, la distanța de echilibru. În practică, valoarea lui k rezultă din frecvența de absorbție și masele atomilor care vibrează.

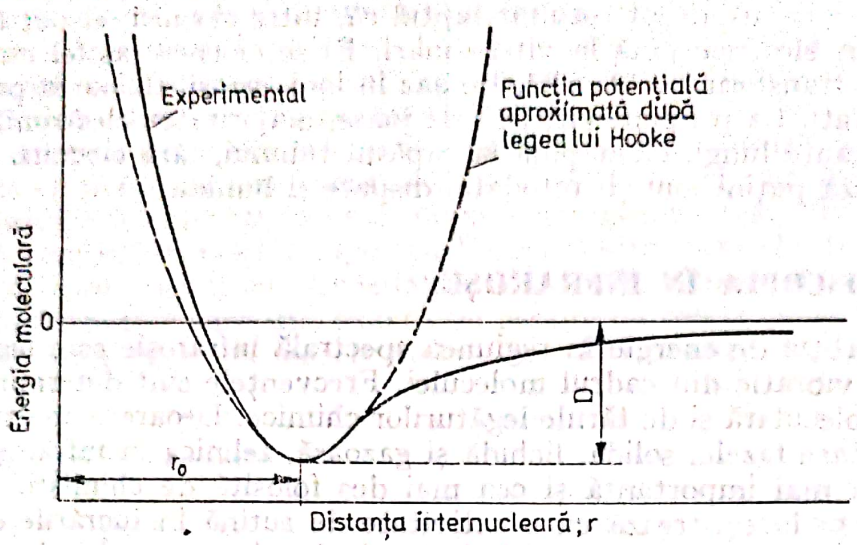


Fig. 16-4. Energia moleculară în funcție de distanța internucleară a unei molecule diatomice

Este foarte important de a-l cunoaște pe k, deoarece este o măsură a tăriei legăturii chimice. De fapt există relații liniare generale între următoarele mărimi, pentru o pereche dată de atomi: energia necesară pentru a rupe o legătură (D în Figura 16-4), lungimea legăturii (r_0), constanta de forță (k) și multiplicitatea legăturii. Tabelul 16-1 prezintă unele date aplicabile la legăturile carbon—carbon și la legăturile azot—azot. Legăturile mai puternice (multiplicitate mai mare a legăturii) vor avea evident lungimi mai scurte ale legăturilor și constante de forță mai mari.

TABELUL 16-1

Corelații între ordinul legăturii, lungimea legăturii și constanta de forță

Legătura	Compus	Multiplicitatea legăturii	Lungimea legăturii (Å)	Constanta de forță (dine/cm)
C—C	etan	simplă	1,54	5×10^5
C=C	etenă	dublă	1,34	10×10^5
C≡C	acetilenă	triplă	1,21	16×10^5
N—N	N_2H_4	simplă	1,47	$4,5 \times 10^5$
N=N	N_2F_2	dublă	1,25	13×10^5
N≡N	azot	triplă	1,10	23×10^5

Spectrele de vibrație ale moleculelor poliatomice sînt firește mai complicate decît acelea ale moleculelor biatomice. Din fericire, anumite grupe funcționale au frecvențe de vibrație caracteristice. De aceea, spectrul în infraroșu

Scanned with OKEN Scanner

reprezintă un instrument valoros de diagnosticare a diverse aranjamente de legături. Tabelul 16-2 prezintă unele frecvențe caracteristice de absorbție ale diverselor grupe. Este evident că frecvența de vibrație indică legătura chimică. Înregistrînd un spectru în infraroșu și făcînd o analiză îngrijită a spectrului, un chimist poate obține multe indicații despre structura moleculară a unui compus necunoscut.

TABELUL 16-2

Frecvențe caracteristice de absorbție de întindere a unor legături chimice uzuale

Grupa funcțională	Intervalul de frecvență în care se produce absorbția (cicli/s)
O–H	$11{,}0 - 10{,}8 \times 10^{13}$
N–H	$10{,}5 - 9{,}9 \times 10^{13}$
C–H (parafine)	$8{,}9 - 8{,}5 \times 10^{13}$
–C≡C–	$6{,}8 - 6{,}3 \times 10^{13}$
C=O	$5{,}5 - 5{,}0 \times 10^{13}$
C=C	$5{,}0 - 4{,}9 \times 10^{13}$
C–F	$4{,}2 - 3{,}0 \times 10^{13}$
C–Cl	$2{,}4 - 1{,}8 \times 10^{13}$
C–Br	$1{,}8 - 1{,}5 \times 10^{13}$

REZONANȚA MAGNETICĂ NUCLEARĂ

Aceasta este o metodă modernă. Ea se bazează destul de direct pe lucrările pentru care Felix Bloch și Edward Purcell au primit premiul Nobel pentru fizică în 1952. Cu toate acestea, RMN a devenit rapid o metodă importantă pentru determinarea structurii. Metoda se bazează pe detectarea absorbției de energie care este interpretată ca o schimbare a orientării nucleelor magnetice sub influența atît a unui cîmp magnetic, cît și a unui tip propriu de energie radio.

Nucleele au un spin mecanic, descris de un număr de spin care poate avea valori întregi sau semiîntregi. Deoarece și nucleele sînt încărcate electric, prin rotirea unei sarcini rezultă un cîmp magnetic. Numărul de spin, notat de obicei cu I, poate fi 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2 etc. Valoarea lui I se corelează cu numărul de masă și cu numărul atomic printr-una din următoarele trei metode simple:

(1) Dacă masa și numărul atomic sînt *pare*, I este zero. Așadar, multe din nucleele uzuale (^{16}O, ^{12}C) au I=0 și nu posedă un moment magnetic.

Scanned with OKEN Scanner

Într-un sens, acesta este un lucru convenabil. Dacă toți atomii din probă ar fi activi, spectrul RMN ar fi cu mult mai complex.

(2) Dacă numărul de masă este par, dar numărul atomic este impar, (^{14}N), I este un număr întreg.

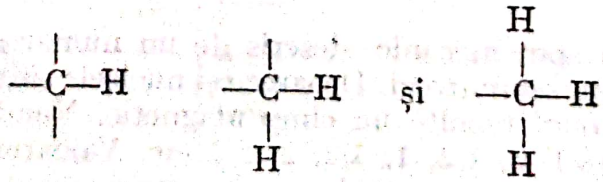
(3) Cînd numărul de masă este impar, I este semiîntreg, indiferent de numărul atomic. Protonul (^{1}H) corespunde acestui grup și are I=1/2. Acesta este singurul element la care ne vom referi în cadrul discuției despre RMN din Manual. Sînt două motive pentru aceasta. În primul rînd, majoritatea studiilor de RMN se fac pe spectre ale protonilor. În al doilea rînd, un număr de spin 1/2 este cel mai simplu de explicat, deoarece sînt posibile doar două aranjamente ale nucleului care se rotește. De aceea sînt doar două nivele de energie magnetică. Numărul de nivele este dat de relația (2I+1).

Tranziția protonului între cele două nivele necesită $E = h\nu = 2\mu H$ (μ este momentul magnetic și H este cîmpul magnetic). Un aparat obișnuit folosește un cîmp de 14 000 gauss ceea ce înseamnă că această tranziție a protonului necesită o frecvență de aproximativ 60 megacicli/s pentru a căpăta energia corespunzătoare. Spectrometrele mai noi folosesc cîmpuri și frecvențe și mai înalte pentru a obține o sensibilitate mai mare.

În Manual am prezentat efectul de rezonanță ca și cum o bară magnetică s-ar reorienta brusc dintr-o aliniere perfect paralelă cu cîmpul, într-o poziție perfect antiparalelă sau opusă. O tratare mai riguroasă va demonstra că nucleul este rareori astfel aliniat. Mai curînd el formează un unghi cu cîmpul. Ca urmare, el nu ocupă o poziție fixă, ci descrie o mișcare de *precesie*. Asta înseamnă că axa de rotație trasează un cerc la unghiuri drepte față de cîmp. Precesia sau frecvența Larmor este ceea ce se cheamă cu alte cuvinte frecvența de reorientare.

La temperaturile normale de laborator există o diferență foarte mică între numărul de protoni în stări de energie înaltă și joasă. Poate că stările de energie joasă sînt ocupate cu 0,001% în plus. Aceasta înseamnă că la fiecare un milion de protoni, 500 010 sînt de energie joasă și 499 990 de energie înaltă. Această diferență foarte mică este suficientă, datorită ingeniozității electroniștilor și de construcție a magnetului, să permită efectuarea unor operații de rutină ale spectrometrului.

Pentru un chimist, *deplasarea chimică* este cel mai interesant aspect al determinărilor de RMN. Termenul descrie faptul că nu toți protonii intră în rezonanță la aceeași radiofrecvență. Apariția pozițiilor deplasate a fost corelată cu *ecranarea* produsă de electronii din jurul protonului. Acest lucru înseamnă că un proton atașat de un atom de oxigen (sau azot) este considerat de chimiști că are electronii deplasați spre atomul atrăgător de electroni. Un asemenea proton este mai „dezgolit" decît unul legat de un atom de carbon (sau siliciu) care are o capacitate mai redusă de atracție a electronilor. Metoda rezonanței este atît de sensibilă încît diferențele mici între grupele



pot fi, de obicei, ușor puse în evidență. Aranjamente speciale ale legăturii (ca în moleculele de acetilenă, benzen, cît și în cele cu legături de hidrogen) provoacă ecranări sau dezecranări suplimentare. Semnalele acestor protoni

avînd asemenea vecinătăți sînt și mai mult deplasate. În Manual deplasarea chimică este tratată ca fiind cauza care determină apariția celor trei semnale din spectrul etanolului. Asemenea deplasări se măsoară în raport cu un semnal de referință, de cele mai multe ori $Si(CH_3)_4$, tetrametilsilanul sau TMS.

Un alt efect, care nu este discutat în Manual, este foarte util din punct de vedere analitic. Acesta este interacțiunea spin-spin între protonii (sau alte nuclee magnetice) din aceeași moleculă. Efectul este ilustrat în Figura 16-5, care reproduce un spectru de rezoluție înaltă al etanolului acidulat.

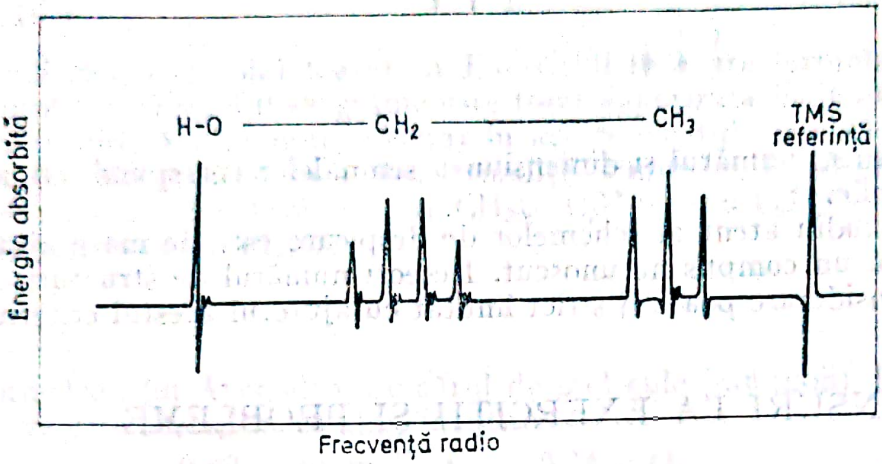
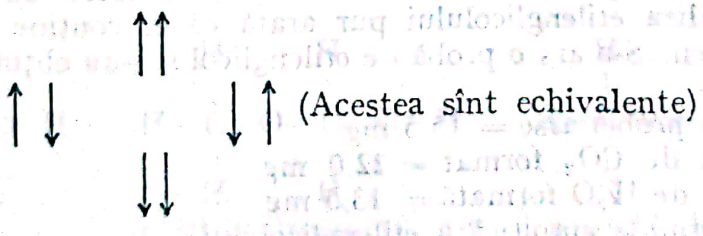


Fig. 16-5. Spectrul RMN de înaltă rezoluție al etanolului arătînd despicarea spin-spin

Observăm că două din cele trei semnale prezentate elevilor în Figura 16-12 din Manual (p. 326) sînt despicate acum în multiplii (faceți comparația). Această despicare este rezultatul efectului magneților nucleari învecinați.

Protonul din OH nu este afectat, în mare măsură pentru că este separat de ceilalți protoni printr-un atom care atrage puternic electronii. Pe de altă parte, semnalele metilenului și ale metilului sînt despicate. Protonii metilului prezintă trei semnale — dar nu pentru că ei sînt trei. Aceste trei linii apar deoarece sînt doar trei posibilități în care se pot aranja cei doi protoni metilenici adiacenți în raport cu cîmpul magnetic. Aceste posibilități sînt indicate de următoarea diagramă

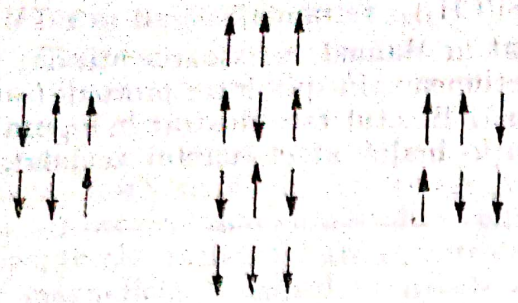


Observați în Figura 16-5 că cele trei semnale ale metilului au dimensiuni diferite. Semnalul central acoperă o suprafață dublă față de fiecare din celelalte două semnale mai mici. Un asemenea rezultat era de așteptat, deoarece un aranjament se produce de două ori mai frecvent. Vedem toate cele trei linii, deoarece din numărul extraordinar de mare de molecule din probă, există unele care posedă fiecare din aranjamentele posibile.

În același mod, cei doi protoni metilenici formează patru semnale cînd se află sub influența cîmpurilor scindante ale aranjamentelor protonilor meti-

Scanned with OKEN Scanner

lici. Există doar patru moduri diferite de a aranja cele trei momente magnetice ale protonilor metilici. Acestea sînt:



(acestea trei sînt echivalente)

(acestea trei sînt echivalente)

De asemenea, numărul și dimensiunea semnalelor corespund cu aranjamentele posibile.

Un studiu atent al schemelor de despicare este de mare ajutor cînd se analizează un compus necunoscut. Deseori numărul de structuri care se pot lua în considerare poate fi strict limitat cu ajutorul acestui criteriu.

RĂSPUNSURI LA EXERCIȚII ȘI PROBLEME

Exercițiul 16-1

Scrieți formula moleculară a compusului conținînd carbon și hidrogen care are formula empirică CH_2 și o masă molară de 28 grame.

Răspuns

CH_2 are o masă molară de 14 g. Sînt necesare două asemenea unități pentru a obține o masă molară de 28 g. Formula moleculară este $(CH_2)_2$ sau C_2H_4.

Exercițiul 16-2

Lichidul antigel pentru automobile conține de obicei un compus numit etilenglicol. Analiza etilenglicolului pur arată că el conține numai carbon, hidrogen și oxigen. S-a ars o probă de etilenglicol și s-au obținut următoarele rezultate:

masa probei arse = 15,5 mg
masa de CO_2 format = 22,0 mg
masa de H_2O formată = 13,5 mg

Care este formula empirică a etilenglicolului?

Răspuns

$$\frac{0{,}0220\ g}{44\ g/mol} = 0{,}0005 \text{ moli } CO_2 \text{ care conțin } 0{,}0005 \text{ moli C adică } 6 \text{ mg}$$

$$\frac{0{,}0135\ g}{18\ g/mol} = 0{,}00075 \text{ moli } H_2O \text{ care conțin } 0{,}0015 \text{ moli H sau } 1{,}5 \text{ mg}$$

Scanned with OKEN Scanner

Oxigenul din probă este 15,5 — 6 — 1,5 = 8,0 mg

$$\frac{0{,}0080 \text{ g}}{16 \text{ g/mol atomi de oxigen}} = 0{,}0005 \text{ moli O}$$

C	0,0005 moli sau valoarea relativă	1
H	0,0015	3
O	0,0005	1

Formula empirică este CH_3O.

Exercițiul 16-3

Etilenglicolul, exemplul tratat în Exercițiul 16-2, are formula empirică CH_3O. O probă conținînd 0,49 grame este total vaporizată la 200°C și o presiune de o atmosferă. Volumul măsurat în aceste condiții este 291 ml. Același volum de oxigen gazos, în aceleași condiții, cîntărește 0,260 grame. Formula moleculară a etilenglicolului este CH_3O, $C_2H_6O_2$ sau $C_3H_9O_3$ sau un alt multiplu și mai mare de CH_3O?

Răspuns

Conform legii lui Avogadro, numărul de molecule (sau moli) din volume egale de gaze este același în condiții identice.

$$\frac{0{,}49 \text{ g etilenglicol}}{m \text{ g/mol etilenglicol}} = \frac{0{,}24 \text{ g } O_2}{32 \text{ g/mol } O_2}$$

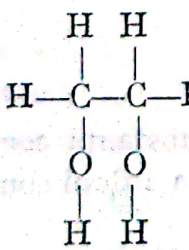
$$m = \frac{0{,}49}{0{,}24} \times 32 = 65 \text{ g/mol etilenglicol}$$

CH_3O are o masă molară de 31 g și deci două asemenea unități vor avea 62 g. Formula moleculară este $C_2H_6O_2$.

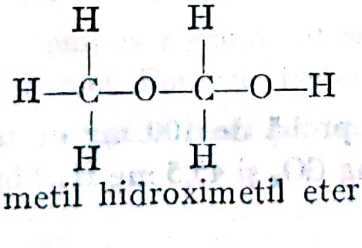
Exercițiul 16-4

Etilenglicolul are formula empirică CH_3O și formula moleculară $C_2H_6O_2$. Folosind regulile uzuale de formare a legăturilor, reprezentați unele din formulele structurale posibile pentru acest compus.

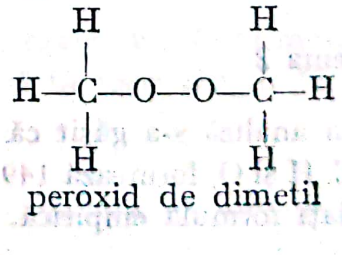
Răspuns



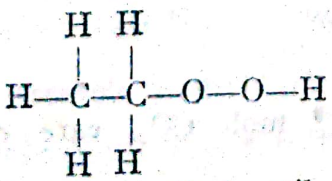
etilenglicol



metil hidroximetil eter



peroxid de dimetil



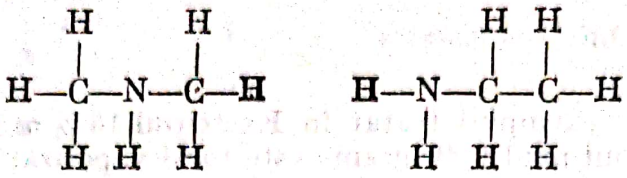
hidroperoxid de etil

Scanned with OKEN Scanner

Exercițiul 16-5

Găsiți structurile posibile ale unui compus cu formula moleculară C_2H_7N. Azotul are trei electroni neîmperechiați.

Răspuns



dimetilamină

etilamină

Problema 1

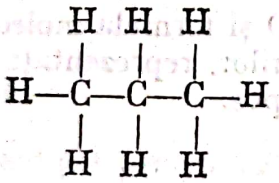
Ce informații se obțin din formula empirică? din formula moleculară? din formula structurală? Exemplificați răspunsul folosind propanul, C_3H_8.

Răspuns

Formula empirică indică numărul ***relativ*** din fiecare tip de atomi. Formula moleculară arată numărul total și tipul de atomi dintr-o moleculă. Formula structurală arată numărul total de atomi, tipul lor și modurile de legătură dintre ei:

empirică C_3H_8

moleculară C_3H_8

structurală 

Problema 2

La analiză s-a găsit că o probă de 100 mg dintr-o substanță conținînd doar C, H și O, formează 149 mg CO_2 și 45,5 mg H_2O în urma arderii complete. Calculați formula empirică.

Răspuns

$$149 \text{ mg } CO_2 \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1}{44{,}0 \text{ g/mol}} = 3{,}40 \times 10^{-3} \text{ moli } CO_2, \text{ care conțin } 40{,}8 \text{ mg C}$$

Scanned with OKEN Scanner

$$45{,}4 \text{ mg } H_2O \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1}{18{,}0 \text{ g/mol}} = 2{,}52 \times 10^{-3} \text{ moli } H_2O \text{ care conțin}$$

$$5 \text{ mg H}$$

S-au găsit pînă acum 45,8 mg. Oxigenul se află prin diferență:
$100 - 45{,}8 = 54{,}2$ mg

$$54{,}2 \text{ mg O} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1}{16 \text{ g O/mol}} = 3{,}39 \times 10^{-3} \text{ moli O}$$

Numărul de moli din fiecare tip de atom este:

	Valoarea reală	Valoarea relativă
C	$3{,}40 \times 10^{-3}$	1 sau 2
H	$5{,}04 \times 10^{-3}$	1,48 3
O	$3{,}39 \times 10^{-3}$	1 2

Formula empirică este $C_2H_3O_2$.

Problema 3

La vaporizarea unei probe de 0,601 grame dintr-un compus avînd formula empirică CH_2O, la 200°C și presiune de o atmosferă, volumul ocupat este 388 ml. Același volum este ocupat și de 0,301 g etan, în aceleași condiții. Care este formula moleculară a CH_2O?

Un mol din probă degajă (destul de lent) în reacția cu zincul metalic, 1/2 moli hidrogen gazos. Scrieți formula structurală.

Răspuns

Volume egale în condiții identice conțin același număr de moli. Deci

$$(0{,}301 \text{ g etan})/(30{,}1 \text{ g/mol}) = 0{,}0100 \text{ moli etan}$$

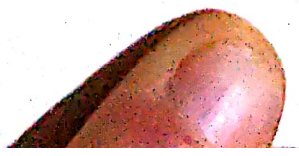
Așadar, 0,601 grame de compus necunoscut sînt egale cu 0,0100 moli; deci 60,1 grame reprezintă 1,00 mol. Formula trebuie să fie un multiplu de CH_2O. Masele corespunzătoare diverșilor multiplii sînt:

CH_2O	30 g
$C_2H_4O_2$	60 g
$C_3H_6O_3$	90 g

Deci, formula moleculară este $C_2H_4O_2$.

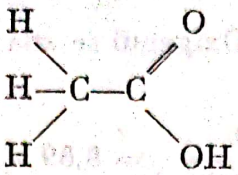
Formula structurală rezultă din următoarele date:

(1) Reacția cu Zn degajînd hidrogen indică un acid.



Scanned with OKEN Scanner

(2) Un mol de compus necunoscut dă 1/2 moli de H_2, arătînd că există doar un singur atom de hidrogen activ. Formula care concordă cel mai bine cu aceste date este

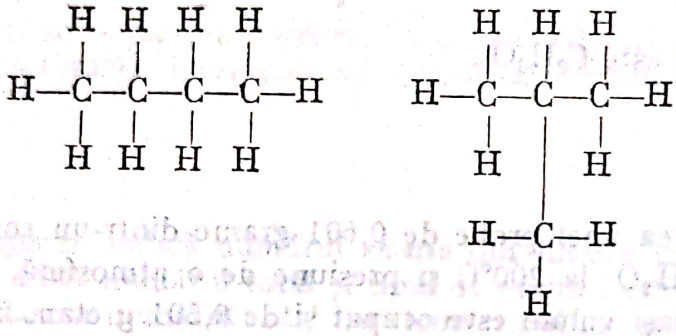


acid acetic

Problema 4

Butanul are formula moleculară C_4H_{10}. Reprezentați diverse moduri de aranjare a acestor 14 atomi. Reamintiți-vă că în mod obișnuit carbonul formează patru legături, iar hidrogenul, o legătură.

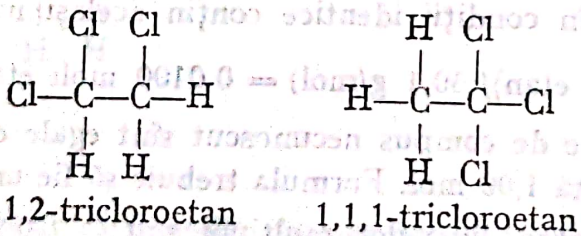
Răspuns



Problema 5

Reprezentați formulele structurale ale tuturor compușilor cu formula brută $C_2H_3Cl_3$.

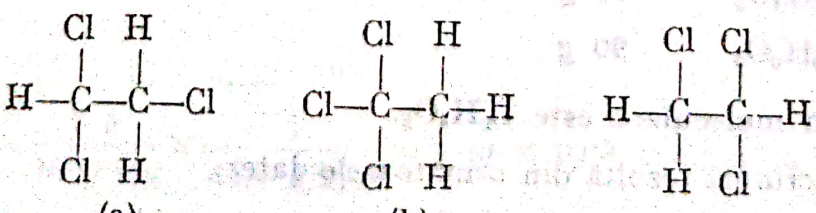
Răspuns



1,1,2-tricloroetan (1)

1,1,1-tricloroetan (2)

Există doar doi. Următoarele structuri, care ar putea părea diferite, sînt doar moduri diferite de a le scrie pe cele două de mai sus:



(a) (b) (c)

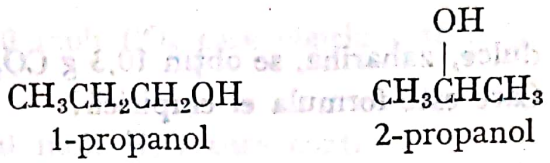
Există două metode de a face o modificare aparentă a structurii. Una este de a roti complet molecula; structurile (b) și (2) sînt corelate în acest mod. Cealaltă metodă este de a roti o parte din moleculă (de obicei de-a lungul unei legături C—C) în raport cu cealaltă parte. Structurile (a) și (c) sînt corelate cu (1) prin această operație. Formulele structurale pe care le reproducem sînt în realitate proiecții ale unei molecule tridimensionale. Folosiți modelele cu bile pentru a ilustra aceste rotații. Reamintiți elevilor că mișcarea cinetică va face moleculele să se dea peste cap și să se răsucească, așa că orientările diferite ale unei molecule în spațiu nu constituie izomeri diferiți. Molecula are aceleași proprietăți indiferent de felul în care se învîrte.

Problema 6

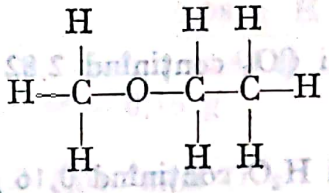
Reprezentați structurile a doi compuși izomeri corespunzînd formulei empirice C_3H_8O.

Răspuns

Există doi propanoli:



iar aranjamentul

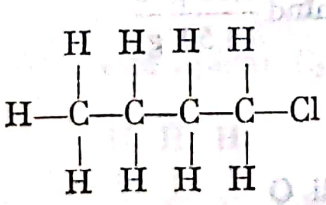


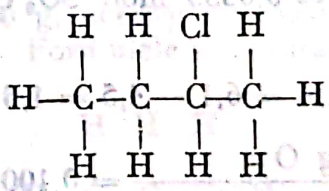
este un eter izomer.

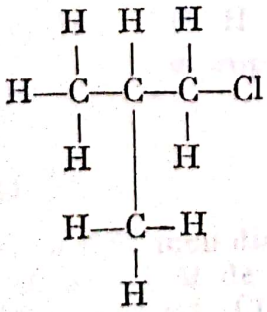
Problema 7

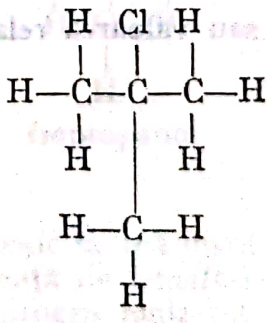
Reprezentați formulele structurale ale izomerilor clorurii de butil, C_4H_9Cl.

Răspuns


1-clorobutan


2-clorobutan


1-cloro-2-metilpropan


2-cloro-2-metilpropan

Problema 8

Ce unghi credeți că vor forma nucleele de C, O, H într-o moleculă de alcool? Explicați răspunsul.

Răspuns

Acești atomi formează un aranjament angular ca în apă. Legăturile oxigenului sînt formate de orbitali *p*. Acești orbitali formează un unghi de 90° în atomul liber.

Nu trebuie să ne așteptăm ca elevul să știe valoarea exactă a unghiului, aproximativ 105°.

Problema 9

Din 6,1 g substanță dulce, zaharina, se obțin 10,3 g CO_2, 1,50 g H_2O, 1,53 g NO_2 și 2,13 g SO_2. Care este formula ei empirică?

Răspuns

$$\frac{10{,}3 \text{ g } CO_2}{44 \text{ g/mol } CO_2} = 0{,}234 \text{ moli } CO_2 \text{ conținînd } 2{,}82 \text{ g C}$$

$$\frac{1{,}50 \text{ g } H_2O}{18 \text{ g/mol } H_2O} = 0{,}083 \text{ moli } H_2O \text{ conținînd } 0{,}16 \text{ g H}$$

$$\frac{1{,}53 \text{ g } NO_2}{46 \text{ g/mol } NO_2} = 0{,}0333 \text{ moli } NO_2 \text{ conținînd } 0{,}46 \text{ g N}$$

$$\frac{2{,}13 \text{ g } SO_2}{64 \text{ g/mol } SO_2} = 0{,}0333 \text{ moli } SO_2 \text{ conținînd } \frac{1{,}06 \text{ g S}}{4{,}50 \text{ g}}$$

Masa oxigenului = 6,1 — 4,5 = 1,6 g

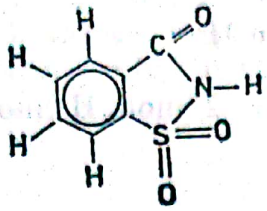
$$\frac{1{,}6 \text{ g O}}{16 \text{ g/mol atomi de oxigen}} = 0{,}100 \text{ moli O}$$

C	0,234 moli sau valoarea relativă	7
H	0,163	5
O	0,100	3
N	0,0333	1
S	0,0333	1

Formula empirică este $C_7H_5O_3NS$

Scanned with OKEN Scanner

Aceasta este totodată și formula moleculară, deși elevul nu are cum să știe acest lucru. Formula structurală dată mai jos va fi menționată în Capitolul 18, în care se va discuta structura ciclului benzenic.



Problema 10

Prin arderea a 0,600 g dintr-un alcool obținut prin prelucrarea petrolului rezultă 1,32 g CO_2 și 0,72 g H_2O. Un mol de alcool cîntărește 60 g. Stabiliți formulele moleculare și structurale. Există doi izomeri ai acestui alcool?

Răspuns

$$\frac{1{,}32 \text{ g } CO_2}{44 \text{ g/mol } CO_2} = 0{,}030 \text{ moli } CO_2 \text{ care conțin } 0{,}36 \text{ g C}$$

$$\frac{0{,}72 \text{ g } H_2O}{18 \text{ g/mol } H_2O} = 0{,}040 \text{ moli } H_2O \text{ care conțin}$$

$$\frac{0{,}08 \text{ g H}}{0{,}44 \text{ g}}$$

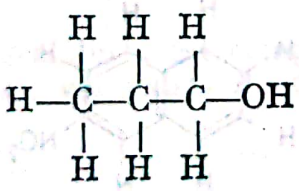
Masa oxigenului = 0,600 — 0,44 = 0,16 g

$$\frac{0{,}16 \text{ g O}}{16 \text{ g/mol atomi de oxigen}} = 0{,}010 \text{ moli O}$$

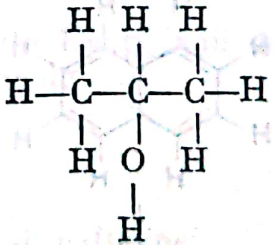
C	0,030 moli sau cantitatea relativă	3
H	0,080	8
O	0,010	1

Formula empirică C_3H_8O

Masa formulei empirice este egală cu 60 g, aceeași cu masa molară dată. Formula moleculară este așadar C_3H_8O. Formulele structurale posibile ale alcoolilor sînt



n-propanol



*izo*propanol

Problema 11

Cînd se dizolvă 0,01 moli dintr-un acid organic în apă distilată și se titrează apoi cu o soluție 0,1 *M* de NaOH în prezență de fenolftaleină, se consumă 200 ml soluție de bază. Cîți atomi de hidrogen ionizabili se găsesc într-o moleculă de acid?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

$$(0{,}1 \text{ moli } OH^-/\text{litru})\left(\frac{200 \text{ ml}}{1000 \text{ ml/litru}}\right) = 0{,}02 \text{ moli } OH^- \text{ consumați}$$

Fiecare OH^- reacționează cu un H^+

$$\left(\frac{0{,}02 \text{ moli } OH^-}{0{,}01 \text{ moli compus}}\right)\left(\frac{1\ H^+}{1\ OH^-}\right) = 2 \text{ moli } H^+/\text{mol compus}$$

Problema 12

Sulfura de metil, $H_3C—S—CH_3$, și etilmercaptanul, CH_3CH_2SH, absorb lumină infraroșie la frecvențe diferite. Explicați de ce.

Răspuns

Acest caz este asemănător cu cel al perechii de compuși eter-alcool. Fiecare compus are un aranjament diferit al legăturilor și, deci, rezultă vecinătăți electronice diferite. Prin urmare, spectrele sînt diferite. Sulfura va avea vibrații de întindere C—H, dar nu va avea vibrații S—H. Mercaptanul le va conține pe amîndouă.

Problema 13

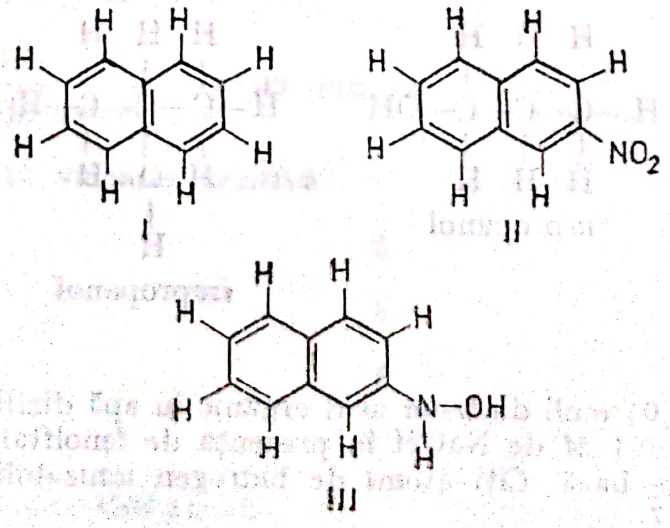
Un izomer al compusului C_4H_9O absoarbe puternic la $9{,}5 \times 10^{13}$ Hz. Acest izomer este un alcool sau un eter?

Răspuns

Un alcool. Frecvența de la $9{,}5 \times 10^{13}$ aparține vibrației de întindere a legăturii O—H.

Problema 14

Toate substanțele solide incolore de mai jos se topesc la 79—80°C. Indicați tipurile de legături existente în fiecare compus (C—H etc.) și descrieți cum s-ar putea utiliza spectrele în infraroșu pentru identificarea compușilor.



Răspuns

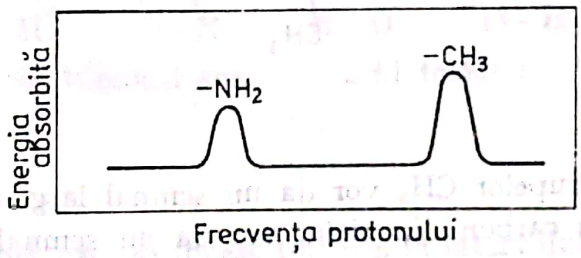
Toți cei trei compuși au legături C—H și C—C. Pe de altă parte, compusul II conține legături C—N și N—O, pe cînd compusul III mai are, pe lîngă acestea și legături O—H și N—H. Aceste aranjamente diferite de legături vor avea frecvențe diferite în infraroșu. Folosind compuși cunoscuți, se poate dentifica domeniul caracteristic pentru fiecare tip de legătură.

Problema 15

Reprezentați schematic spectrul RMN al metilaminei, CH_3NH_2.

Răspuns

Amina are legături C—H și N—H implicînd protoni. Elevul trebuie să propună două semnale, cîte unul pentru fiecare tip de proton. Primul va fi mai larg căci sînt mai mulți atomi de hidrogen de acest fel. Elevii mai buni pot stabili pozițiile relative ale semnalelor în modul următor. În etanol, unde protonul este legat de un atom cu o capacitate mare atrăgătoare de electroni, oxigenul, semnalul se găsește în stînga semnalului grupei CH_3. Și azotul manifestă o atracție puternică pentru electroni. De aceea, semnalul N—H este de presupus să se găsească în partea stîngă a semnalului grupei CH_3.



Problema 16

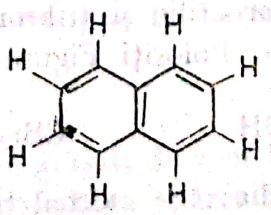
Cîte semnale credeți că va avea spectrul RMN al acidului acetic? Explicați de ce.

Răspuns

Atomii de hidrogen din acest compus sînt legați, unii de carbon, iar altul de oxigen și, deci, vor exista două semnale.

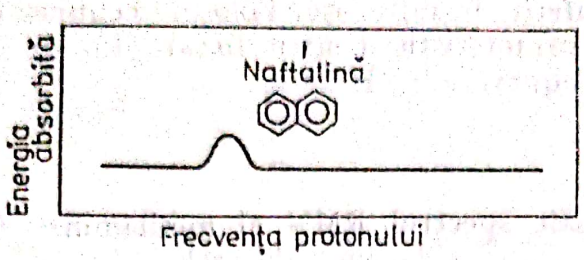
Problema 17

Reprezentați schematic spectrul RMN al naftalinei.



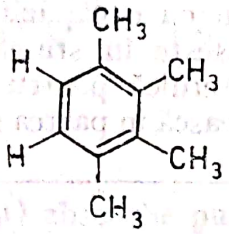
Răspuns

În acest compus, toți atomii de hidrogen sînt legați de atomii de carbon din structura ciclică. Deci trebuie să ne așteptăm la un semnal larg.



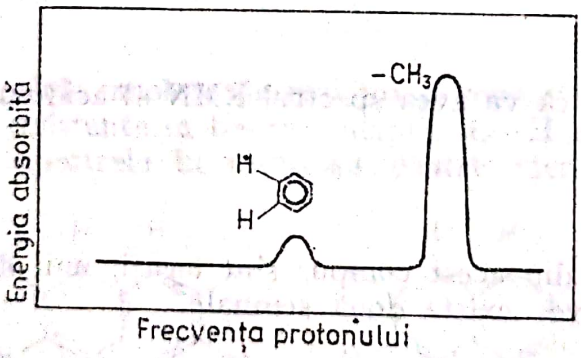
Problema 18

Reprezentați schematic spectrul RMN al 1,2,3,4-tetrametilbenzenului.



Răspuns

Cei 12 protoni ai grupelor CH_3 vor da un semnal larg, iar cei doi protoni legați de atomii de carbon din ciclu, vor da un semnal redus.



Problema 19

Comparați formulele alcoolilor etilic și tribromoetilic. Arătați cum se vor diferenția spectrele lor RMN. Folosiți Figura 16-12 din Manual.

CH_3CH_2OH	CBr_3CH_2OH
alcool etilic	alcool tribromoetilic

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

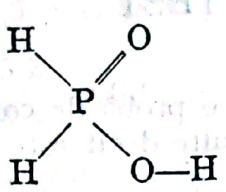
Semnalul C din Figura 16—12 din Manual va lipsi din spectrul alcoolului tribromoetilic, deoarece nu conține protoni CH_3.

Problema 20

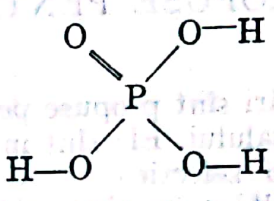
Spectrul RMN al acidului hipofosforos, H_3PO_2, prezintă două semnale. Spectrul acidului fosforic, H_3PO_4, conține doar un singur semnal. Explicați de ce.

Răspuns

Trebuie să existe două tipuri de aranjamente ale legăturilor în cazul protonilor din H_3PO_2 și doar un singur tip de legături în cazul H_3PO_4. Elevului nu i se cere să știe structurile acestor acizi, care sînt:



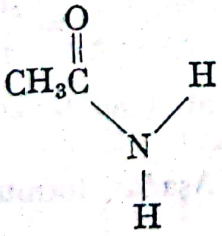
acid hipofosforos



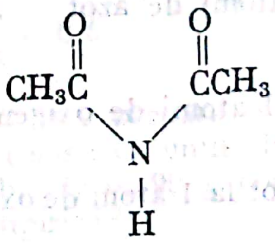
acid fosforic

Problema 21

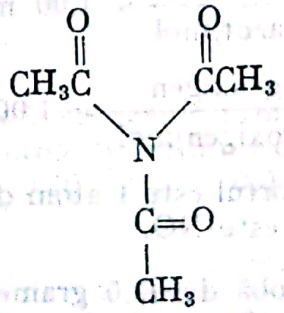
Trei compuși incolori, care se topesc toți trei în intervalul 79—81°C au următoarele structuri:



I



II



III

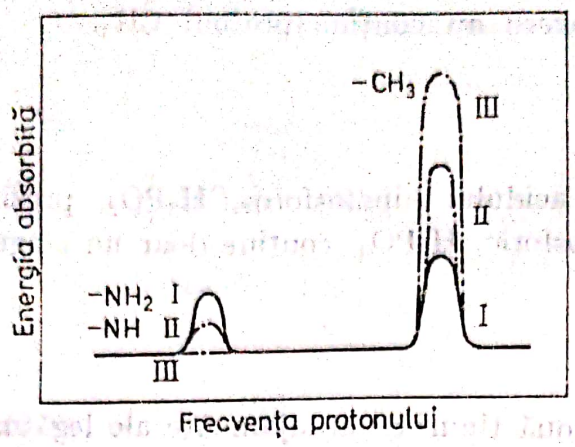
Reprezentați schematic spectrele RMN și arătați cum ne poate ajuta metoda RMN să identificăm fiecare compus în parte.

Răspuns

Numărul de atomi de hidrogen atașați de azot în acești compuși este 2, 1 și, respectiv, 0. Această caracteristică va apărea foarte clar în spectrul RMN.

Scanned with OKEN Scanner

Unii elevi pot desena schematic spectrele care vor avea aspectul de mai jos:



PROBLEME PROPUSE PENTRU TEST

Următoarele întrebări sînt propuse pentru o probă de control la care se permite folosirea Manualului. Ele sînt mai multe decît este necesar și de aceea trebuie efectuată o selecție.

Există mai mulți oxizi ai azotului. Prin analiza îngrijită a unuia din acești oxizi s-a stabilit că 30,0 grame de compus conțin 14,0 grame de azot.

1. Care este formula empirică a acestui oxid al azotului?

Răspuns

30,0 g — 14,0 g = 16,0 g oxigen

$$\frac{14{,}0 \text{ g azot}}{14{,}0 \text{ g azot/mol}} = 1{,}00 \text{ mol atomi de azot}$$

$$\frac{16{,}0 \text{ g oxigen}}{16{,}0 \text{ g oxigen/mol}} = 1{,}00 \text{ mol atomi de oxigen}$$

Raportul este 1 atom de azot la 1 atom de oxigen. Așadar, formula empirică este NO.

2. O probă de 92,0 grame dintr-un alt oxid al azotului conține 28,0 grame azot. Care este formula empirică a acestui oxid al azotului?

Răspuns

92,0 g — 28,0 g = 64,0 g oxigen

$$\frac{28{,}0 \text{ g azot}}{14{,}0 \text{ g azot/mol}} = 2{,}00 \text{ moli atomi de azot}$$

$$\frac{64{,}0 \text{ g oxigen}}{16{,}0 \text{ g oxigen/mol}} = 4{,}00 \text{ moli atomi de oxigen}$$

Scanned with OKEN Scanner

Raportul este 1 atom de azot la 2 atomi de oxigen. Prin urmare, formula empirică este NO_2.

3. Se cunosc doi compuși care conțin doar fosfor și clor. Analiza exactă arată că 68,7 grame din compusul I conțin 15,5 grame de fosfor, pe cînd 104,0 grame de compus II conțin tot 15,5 grame de P.

   (a) Aflați masa de clor combinată cu 15,5 grame de fosfor în fiecare compus și calculați raportul de clor din compusul I față de cel din compusul II.

   (b) Compusul I este PCl_3. Stabiliți dacă al doilea compus este P_2Cl_2, P_2Cl_4 sau PCl_5.

   Răspuns

   (a) Compusul I:

   68,7 g — 15,5 g = 53,2 g Cl

   Compusul II:

   104,0 g — 15,5 g = 88,5 g Cl

   $$\frac{\text{Cl în I}}{\text{Cl în II}} = \frac{53{,}2}{88{,}5} = 0{,}6$$

   (b) Compusul II este PCl_5. Calculați următoarele raporturi dintre clorul din compusul I și clorul din compusul II și comparați rezultatul obținut cu valoarea 0,6 determinată la punctul (a).

   $$\frac{Cl_3}{Cl_2} = \frac{3 \times 35{,}5}{2 \times 35{,}5} = \frac{3}{2} = 1{,}5$$

   $$\frac{Cl_3}{Cl_4} = \frac{3 \times 35{,}5}{4 \times 35{,}5} = \frac{3}{4} = 0{,}75$$

   $$\frac{Cl_3}{Cl_5} = \frac{3 \times 35{,}5}{5 \times 35{,}5} = \frac{3}{5} = 0{,}6$$

4. S-au făcut unele încercări de a prepara „cauciuc" anorganic prin reacția dintre NH_4Cl și PCl_5. S-a găsit că unul dintre produșii obținuți conținea doar P, N și Cl. O probă de 0,390 g conține 0,103 g P și 0,047 g N. Care este formula sa empirică?

   Răspuns

   masa Cl = 0,390 g — 0,103 g — 0,047 g = 0,240 g

   $$\frac{0{,}103 \text{ g P}}{31{,}0 \text{ g P/mol}} = 0{,}00332 \text{ moli P}$$

   $$\frac{0{,}047 \text{ g N}}{14{,}0 \text{ g N/mol}} = 0{,}00336 \text{ moli N}$$

   $$\frac{0{,}240 \text{ g Cl}}{35{,}5 \text{ g Cl/mol}} = 0{,}00675 \text{ moli Cl}$$

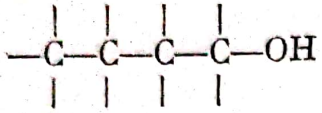
Scanned with OKEN Scanner

P	0,00332	1
N	0,00336	1
Cl	0,00675	2

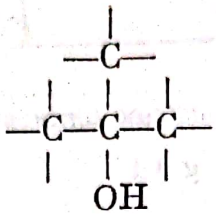
Formula empirică este $PNCl_2$.

5. Reprezentați formulele structurale ale izomerilor alcoolului butilic, C_4H_9OH.

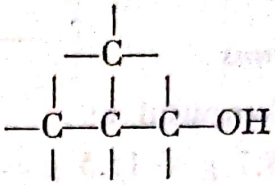
Răspuns



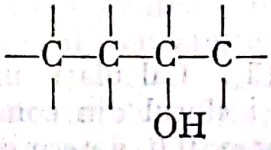
n-butanol



2-metil-*izo*-propanol (*terț*-butanol)



2-metil-*n*-propanol



sec-butanol

6. O probă de 0,652 grame dintr-un compus avînd formula empirică CH_3O se vaporizează la 200°C și o presiune de o atmosferă și rezultă un volum de 388 ml. Același volum este ocupat și de 0,280 grame de $N_2(g)$ în aceleași condiții. Care este formula moleculară a compusului cu formula empirică CH_3O?
Cînd un mol din probă reacționează cu Na metalic, se degajă (destul de lent) 1/2 moli de hidrogen gazos. Scrieți formula structurală a compusului.

Răspuns

Volume egale în condiții identice conțin același număr de moli. Astfel:

$$\frac{0{,}280 \text{ g } N_2}{28{,}0 \text{ g } N_2/\text{mol}} = 0{,}0100 \text{ moli } N_2$$

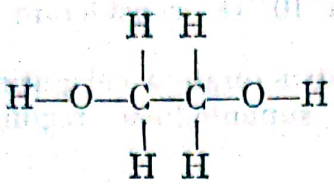
Așadar, 0,652 grame de compus necunoscut sînt egale cu 0,0100 moli; deci, 65,2 g reprezintă 1,00 mol. Formula trebuie să fie un multiplu de CH_3O. Masele corespunzătoare pentru un mol sînt:

CH_3O	31 g
$C_2H_6O_2$	62 g
$C_3H_9O_3$	93 g

Prin urmare, formula moleculară este $C_2H_6O_2$.

Scanned with OKEN Scanner

Formula structurală se deduce din următoarele date:
Un mol de compus necunoscut pune în libertate 1/2 moli de H_2, ceea ce înseamnă că există doar un singur atom de hidrogen activ. Formula care corespunde cel mai bine acestor date este:



etilenglicol

7. S-a stabilit prin analiză că 11,0 grame dintr-un compus care conține doar C, H și O, formează prin combustie totală 22,0 g CO_2 și 9,0 g H_2O. Calculați formula empirică.

Răspuns

$$22{,}0 \text{ g } CO_2 \times \frac{1}{44{,}0 \text{ g/mol}} = 0{,}50 \text{ moli } CO_2$$

$$9{,}0 \text{ g } H_2O \times \frac{1}{18{,}0 \text{ g/mol}} = 0{,}50 \text{ moli } H_2O$$

Fiecare mol de CO_2 conține un mol de atomi de C și fiecare mol de H_2O conține doi moli de atomi de H.

$$0{,}50 \text{ moli } CO_2 \times \frac{1 \text{ mol C}}{\text{mol } CO_2} \times \frac{12 \text{ g C}}{\text{mol C}} = 6{,}0 \text{ g C}$$

$$0{,}50 \text{ moli } H_2O \times \frac{2 \text{ moli H}}{\text{mol } H_2O} \times \frac{1 \text{ g H}}{\text{mol H}} = 1{,}0 \text{ g H}$$

Diferența pînă la cele 11,0 g din probă trebuie să fie oxigen.

$$11{,}0 - 6{,}0 - 1{,}0 = 4{,}0 \text{ g O}$$

$$4{,}0 \text{ g O} \times \frac{1}{16 \text{ g O/mol}} = 0{,}25 \text{ moli O}$$

Numărul de moli din fiecare tip de atomi este

C	0,50	2
H	1,0	4
O	0,25	1

Formula empirică este C_2H_4O.

8. Majoritatea luminii solare din regiunea spectrală $2 \times 10^{13} - 12 \times 10^{13}$ cicli/s nu atinge suprafața pămîntului deoarece atmosfera este aproape opacă la mare parte din această regiune. Substanțele chimice care absorb majoritatea luminii sînt vaporii de apă și dioxidul de carbon. Descrieți tipul de excitație care însoțește absorbția acestei lumini.

Scanned with OKEN Scanner

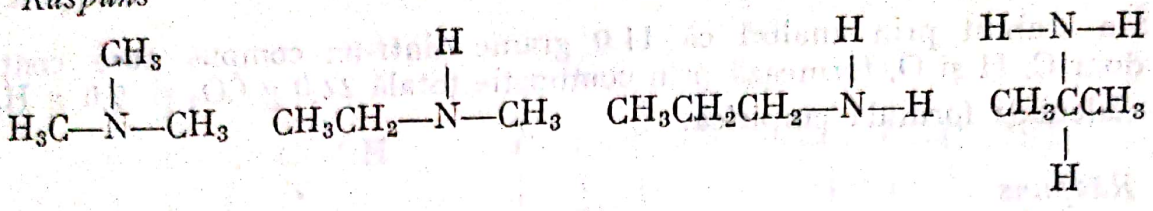
Răspuns

Regiunea descrisă este regiunea spectrală infraroșie. Apa și CO_2 absorb în această regiune ducînd la excitația mișcărilor de vibrație.

Pentru problemele 9 și 10 să considerăm formula empirică C_3H_9N.

9. Reprezentați formulele structurale a cel puțin trei compuși corespunzînd compoziției relative și supunîndu-se regulilor normale de formare a legăturilor.

Răspuns



trimetilamină — etilmetilamină — *n*-propilamină (1-aminopropan) — izopropilamină (2-aminopropan)

10. Descrieți, în general, cum pot ajuta datele spectrale la stabilirea identității izomerului conținut într-o probă de substanță pură.

Răspuns

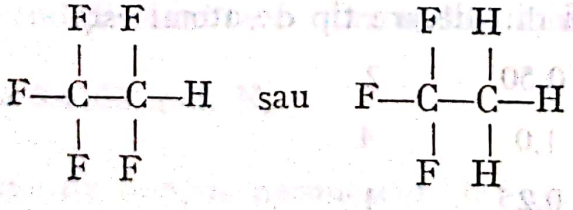
Răspunsul elevului trebuie să conțină următoarele idei:

(a) Numărul de legături N—H este diferit la diverșii izomeri. Spectrele în infraroșu sau RMN pot stabili acest lucru.

(b) Există mai multe combinații de grupe CH_3, CH_2 și CH. Aceste grupe se pot identifica prin spectroscopia RMN și chiar și prin spectroscopia în infraroșu.

(c) Probele în stare solidă ale izomerilor vor prezenta diagrame diferite de refracție.

11. S-ar putea folosi spectrele RMN pentru a stabili dacă într-o reacție chimică s-a format unul din următorii produși?



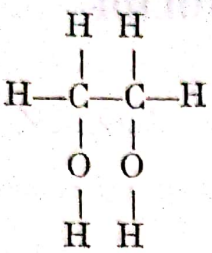
Explicați.

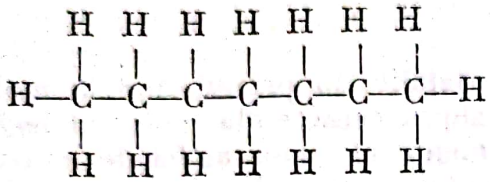
Răspuns

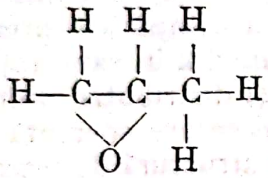
Numărul de atomi de H (sau F) este diferit, iar protonii au vecinătăți electronice diferite în cei doi compuși. De aceea, este de așteptat că acești compuși să prezinte semnale de dimensiuni diferite (cele ale CF_3CH_3 vor fi mai largi) și la frecvențe de rezonanță diferite.

Scanned with OKEN Scanner

12. Ce frecvențe de absorbție în infraroșu presupuneți că veți găsi la următorii compuși:

(a)


(b)


(c)


Răspuns

(a) $8{,}7 \times 10^{13}$ cicli/s pentru vibrația de întindere C—H.
$9{,}5 \times 10^{13}$ cicli/s pentru vibrația de întindere O—H.

(b) și (c) $8{,}7 \times 10^{13}$ cicli/s pentru vibrația de întindere C—H. În spectre apar și alte moduri de vibrație, dar acelea nu au fost discutate în clasă.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 17

LEGĂTURA CHIMICĂ ÎN GAZE, LICHIDE ȘI SOLIDE

SCOP ȘI METODICĂ

Legătura chimică se tratează în detaliu, în primul rînd la moleculele în fază gazoasă insistînd în special asupra caracterului polar al legăturilor și a modului în care anumite aranjamente ale unor astfel de legături duc la molecule polare. Principiile fundamentale care explică legătura între atomi în moleculele gazoase se aplică apoi la situațiile mai complicate prezentate de fazele condensate. Scopul nostru este de a arăta modul în care noțiuni ca popularea orbitalilor de valență, energia de ionizare și distribuția electronilor între nuclee, pot fi folosite pentru a realiza o reprezentare coerentă a solidelor cu structură de rețea moleculară, a solidelor cu structură de rețea covalentă și a metalelor.

Unul din scopurile majore pe care și le propune Capitolul 17 este de a prezenta elevului principiile de bază pentru înțelegerea proprietăților diferitelor tipuri de faze condensate și care să permită prezicerea unora din proprietățile anumitor substanțe chimice specifice. Unele dintre tipurile de solide prezentate au structuri de rețea moleculară, covalentă, metalică, ionică și cu legături de hidrogen.

REZUMAT

Distribuția asimetrică a electronilor de legătură este rezultatul unor forțe de atracție neegale. Paragraful 17-1 introduce noțiunea de legături polare.

Aranjamentul spațial al legăturilor poate conduce la molecule cu sau fără dipol. Paragraful 17-2 arată în ce fel aceste considerații ajută și la stabilirea formei moleculelor.

Forțele van der Waals, provocate de dipoli tranzitorii, explică atracția din solidele moleculare (17-3, 17-4).

Cînd legăturile covalente se extind în întregul solid rezultă solide cu rețea covalentă (17-5).

Metalele se formează cînd orbitalii necompletați sînt în exces față de electronii de legătură disponibili (17-6).

Împachetarea cea mai compactă a sferelor se poate produce în două moduri (17-7). Majoritatea metalelor cristalizează avînd atomii dispuși într-unul din aceste două aranjamente.

Paragrafele 17-8 și 17-9 explică proprietățile metalelor și ale aliajelor.

Solidele ionice sînt discutate în următoarele trei paragrafe. Paragraful 17-10 tratează formarea lor, 17-11, structura lor, iar 17-12 solubilitatea lor în apă.

Scanned with OKEN Scanner

Legătura de hidrogen reprezintă o interacțiune importantă. Paragraful 17-13 prezintă unele caracteristici ale acestui tip de legătură.

În paragraful 17-14 se face o recapitulare.

NOȚIUNI NOI

1. Electronii de legătură pot fi distribuiți nesimetric, formînd o legătură polară.
2. Moleculele au forme care, uneori, influențează proprietățile lor.
3. Moleculele neutre, nepolare (și atomii gazelor rare) se atrag slab între ele. Forțele de acest tip se numesc forțe van der Waals.
4. Legătura covalentă explică structura și proprietățile unor solide.
5. Atomii cu o energie de ionizare mică și orbitali vacanți formează metale.
6. Compușii, conținînd atomi cu energii de ionizare foarte diferite, formează, în general, solide ionice.
7. Un atom de hidrogen legat de oxigen, azot sau fluor, poate interacționa puternic cu un alt atom. Interacțiunea se numește legătură de hidrogen.

PROGRAM ȘI MATERIALE AJUTĂTOARE

Timp sugerat—7 zile

Paragraful din text	Tema și alte lucrări	Exerciții	Probleme		
			Ușoare	Medii	Grele
17-1	Molecule polare		2	1, 3, 4	5–8
17-2	Arhitectonica moleculară	1, 2	9	10	11
17-3	Forțe van der Waals			12	
17-4	Solide cu rețea moleculară	3–5			
17-5	Solide cu rețea covalentă	6–8		13	
17-6	Solide metalice			14, 15	
	Exp. 38. Împachetarea atomilor în cristale				
17-7	Structura cristalină a metalelor	9, 10			
17-8	Explicația proprietăților metalice				
17-9	Aliaje				
17-10	Solide ionice			16–19	20, 21
17-11	Structura solidelor ionice				
17-12	Solubilitatea electroliților în apă				
17-13	Legăturile de hidrogen		22		23
17-14	Recapitulare				

TRATARE

Introducere

Pentru a trezi interesul pentru studiul tipurilor de legături în fazele condensate se prezintă mai întîi intervalul limită al proprietăților manifestate în fază condensată de litiul pur, fluorul pur și de fluorura de litiu. Scoateți în evidență că principiile dezvoltate în Capitolele 7 (energia de ionizare), 9 și 10 (popularea orbitalilor de valență, distribuția electronilor, sepa-

Scanned with OKEN Scanner

rarea de sarcini) permit înțelegerea acestor sisteme. Remarcați că acest capitol se ocupă, în primul rînd, de proprietățile solidelor. Lichidele sînt mult mai complicate.

MOLECULELE ÎN FAZA GAZOASĂ

17-1. Molecule polare

După ce s-a explicat principiul fundamental al formării *tuturor* legăturilor chimice — redistribuția electronilor între două nuclee — introduceți ideea că electronii nu trebuie să se distribuie în mod egal. Atracția manifestată de un atom pentru electroni variază de la atom la atom. De aceea, distribuția va fi mai efectivă (va da o energie mai scăzută) dacă un atom va fi favorizat ceva mai mult decît celălalt.

Pentru discutarea tendinței de distribuție neegală se poate folosi, din punct de vedere calitativ, energia de ionizare. Factorul determinant este *diferența* energiilor de ionizare a doi atomi legați între ei. Cînd această diferență este foarte mică sau zero, electronii vor fi egal distribuiți. O asemenea legătură se numește covalentă. Cînd această diferență este foarte mare, electronii vor fi mult deplasați spre unul dintre atomi și legătura se numește ionică. Putem însă presupune că printre legăturile chimice se pot întîlni toate tipurile de diferențe. De aceea, putem presupune că vom găsi un domeniu continuu de tipuri de legături, de la covalentă la ionică. În nici un caz nu este bine de a încerca să clasificăm toate legăturile ca fiind de un tip sau altul, covalentă sau ionică. Trebuie să ne bazăm discuția despre legături pe acceptarea unui domeniu continuu de tipuri de legături.

Observați că o utilizare exclusivă a energiei de ionizare pentru hidrogen va duce la preziceri incorecte. Hidrogenul se comportă ca și cum energia sa de ionizare ar fi de circa 200 kcal/mol, în locul valorii măsurate de 313,6 kcal/mol.

Noțiunea de momente de dipol se va introduce cu mare grijă. Ideea de „moment" nu se tratează niciodată, utilizîndu-se exclusiv termenul de dipol electric. Experiențele nu dezvăluie cantitatea de sarcină sau gradul de separare al sarcinilor: ele arată doar produsul dintre sarcină și distanță. Ideea de „moment" este greoaie în orice condiții și produce mai mult încurcături, mai ales atunci cînd nu există nici o bază pentru a stabili cît de mult sînt separate sarcinile cu adevărat. În această primă tratare este suficient să vorbim de dipol electric și să-l reprezentăm ca avîndu-și originea în centrul atomului. Ideea importantă care trebuie scoasă în evidență este că pe măsură ce crește caracterul de legătură ionică, crește și separarea sarcinilor (deci și dipolul electric).

17-2. Arhitectonica moleculară: formele moleculelor de fluoruri ale elementelor din perioada a doua

Într-o moleculă mai complicată decît una biatomică, trebuie să existe două sau mai multe legături chimice. Fiecare din aceste legături poate avea un anumit caracter ionic (depinzînd de atomii care sînt legați între ei); deci, este logic să atribuim fiecărei legături un dipol electric. Așadar, dipolul

Scanned with OKEN Scanner

electric molecular total poate fi discutat în raport cu acești „dipoli de legătură" individuali. Aceasta se face de fiecare dată, deoarece înțelegerea efectivă a dipolilor moleculari rezultă făcînd simplu suma vectorială a „dipolilor de legătură" ipotetici.

Conform acestui punct de vedere, dipolul molecular este determinat de doi factori: caracterul ionic al legăturilor individuale și geometria orientării dipolilor de legătură unii față de alții. De exemplu, legăturile din F_2O și BeF_2 manifestă amîndouă un anumit caracter ionic, însă diferența energiilor de ionizare arată că legăturile din BeF_2 sînt mai ionice. În fiecare moleculă, dipolul molecular este totuși suma vectorială sau geometrică a celor doi dipoli de legătură. În BeF_2, aranjamentul liniar duce la o compensare totală și la un dipol molecular global zero (așa cum se arată în Figura 17-1 din Manual, p. 347). La F_2O, structura unghiulară duce la un dipol molecular global orientat de-a lungul bisectoarei unghiului format de cele două legături (așa cum se arată în Figura 17-6 din Manual, p. 351).

Exemplele mai complicate, BF_3 și CF_4, se supun aceloraşi principii aplicate la F_2O și BeF_2. Discutarea lui BF_3 poate fi completată folosind o analogie cu o călătorie. Rezultatul zborurilor în linie dreaptă a două avioane poate fi asimilat cu o sumă vectorială. La BF_3, succesiunea a trei zboruri, potrivit orientate, îl aduce pe călător înapoi la locul de plecare. Poate că nu este rău de folosit o asemenea analogie cu călătoriile și la o moleculă neplană (dacă este posibil).

Acest paragraf stabilește, de asemenea, principiile de bază pentru prezicerea calitativă a formelor moleculelor. Tratați corelațiile ca fiind empirice, insistînd asupra faptului că ele sînt utile pentru că dau rezultate bune. Nu vrem să fim obligați să afirmăm că H_2O *trebuie* să fie o moleculă unghiulară *datorită* orbitalilor folosiți la formarea legăturilor sale. În schimb, observăm corelarea dintre folosirea a doi orbitali *p* la formarea legăturii și structura unghiulară care rezultă. Pe baza acestei corelații putem prezice că o moleculă va avea o formă unghiulară atunci cînd configurația electronică a atomului central participă doar cu acești doi orbitali la formarea legăturii. Legătura moleculei se numește atunci p^2, o denumire convenabilă, deoarece ne arată nu numai care tipuri de orbitali sînt implicați, dar totodată și structura moleculară. Orientarea perpendiculară a orbitalilor *p* ai atomului de oxigen a fost o bază rațională pentru discutarea structurilor unghiulare ale H_2O și F_2O (și a structurilor piramidale ale NH_3 și NF_3). Aceasta nu dovedește însă că structurile trebuie să fie unghiulare (sau piramidale); într-adevăr, structurile pot fi explicate în cu totul alt mod (vezi paragraful *Discutarea principiilor de bază*).

Empirismul implicat în discutarea arhitectonicii moleculare devine mai pregnant la tratarea legăturii tetraedrice a carbonului și a legăturii trigonale plane a borului. Și aici găsim un atom care se poate lega de alți patru atomi cînd sînt disponibili un orbital *s* și trei orbitali *p*. În cazurile în care este posibil acest lucru, constatăm că aceste legături sînt orientate tetraedric. De aceea, putem corela cu încredere notația sp^3 (care arată că acești orbitali sînt semicompletați) cu geometria tetraedrică. Acest lucru este adevărat atît pentru compuși nesimetrici de tipul CH_3F, cît și pentru CH_4 și CF_4. După cum știți, structurile multor molecule organice sînt explicate prin respectarea acestui aranjament simplu.

Un sistem de coordonate carteziene este util pentru demonstrarea aranjamentelor spațiale ale legăturilor. Două baloane legate între ele constituie

Scanned with OKEN Scanner

un orbital p convingător și se pot folosi două sau trei asemenea perechi pentru a ilustra aranjamentele orbitalilor p^2 și p^3. Modelele cu bile ale NF_3, CF_4 și BF_3 sînt mai folositoare decît desenele pe tablă.

LEGĂTURA ÎN LICHIDE ȘI SOLIDE

17-3. Forțele van der Waals

17-4. Solide moleculare: argon, clor, sulf și fosfor

Faptul că se produc separări de sarcini (dipoli de legătură) nu înseamnă că ele trebuie să se producă obligatoriu. Legătura C—H, de exemplu, implică un dipol electric al legăturii foarte mic. Chiar și la moleculele avînd dipoli de legătură marcați, simetria moleculară poate produce compensări care să ducă la un dipol molecular zero. Moleculele avînd dipoli moleculari zero se atrag unele pe altele cu aceleași forțe van der Waals slabe care explică lichefierea și solidificarea gazelor rare și a unor elemente cum sînt F_2, Cl_2, P_4 și S_8. Găsim astfel o explicație pentru proprietățile unor compuși moleculari de tipul CF_4, CH_4, C_2Cl_6, BF_3, CO_2 etc. Deoarece forțele dintre molecule sînt atît de slabe, multe dintre proprietățile acestor substanțe rămîn practic neschimbate prin trecerea moleculelor din starea gazoasă în lichid și, apoi, în solid. De aceea asemenea substanțe sînt numite solide moleculare.

Halogenii, azotul, sulful și fosforul formează molecule în care este satisfăcută capacitatea de legătură covalentă. Nemaiavînd capacitatea de a forma alte legături, molecule ca F_2, N_2, P_4 și S_8 se comportă ca atomii gazelor rare. Forțele intermoleculare dintre molecule sînt foarte slabe — mult mai slabe decît forțele care mențin atomii în fiecare moleculă. Aceste forțe slabe sînt numite forțe van der Waals.

Pentru a investiga aceste forțe să considerăm interacțiunea dintre două molecule de sulf (formula S_8) (vezi Figura 17-9 din Manual, p. 355). Să notăm cele două molecule cu M_1 și M_2. Dacă M_1 se apropie de M_2, electronii atașați de nucleele de sulf din M_1 vor fi simultan atrași de nucleele de sulf din M_2. Cazul este analog cu acela descris în paragraful 10-2, p. 265, pentru doi atomi de heliu. Electronii din M_1 nu pot ocupa orbitalii de valență ai atomilor din M_2 deoarece orbitalii de valență ai fiecărui atom din M_2 sînt ocupați cu o pereche de electroni. Același lucru este valabil și pentru interacțiunea dintre electronii lui M_2 și nucleele lui M_1. Deoarece cele două molecule nu se pot apropia prea mult, atracțiile sînt mult mai slabe decît atunci cînd electronii ocupă simultan orbitalii de valență ai fiecărui atom. Electronii de valență ai lui M_1 se pot împerechea cu M_2 doar prin orbitalii de extravalență ai lui M_2 (și invers).

Așadar, discuția forțelor van der Waals este bazată pe discuția interacțiunii a doi atomi de heliu în paragraful 10-2. Remarcați că aceasta este doar una din contribuțiile la forțele van der Waals. Alte contribuții vor fi prezentate în cazul dipolilor moleculari.

17-5. Solide cu rețea covalentă: siliciul și carbonul

Legătura normală a unui atom de carbon duce la o orientare tetraedrică a legăturilor, ca în metan. Aranjamentul spațial din jurul carbonului nu se va modifica dacă fiecare din cei patru atomi de hidrogen din metan se înlo-

Scanned with OKEN Scanner

cuieşte cu cîte un atom de carbon. Atomul de carbon central se va lega de fiecare din cei patru atomi de carbon vecini, distribuindu-şi electronii, exact aşa cum se întîmplă cu cei doi atomi de fluor în F_2. Cînd patru atomi de carbon îşi împart electronii cu un atom de carbon central, rezultă patru legături covalente normale. Însă cei patru atomi de carbon periferici au capacităţi reziduale de formare de legături. Aşadar, fiecare din aceştia trebuie să aibă, de asemenea, patru vecini, fiecare vecin implicînd alţi trei atomi suplimentari de carbon care să se lege de ceilalţi atomi. Această schemă trebuie să se continuie la infinit, constituind o reţea infinită menţinută prin legături normale covalente.

Reamintiţi elevilor că existenţa solidelor cu reţea covalentă implică doar aplicarea repetată a noţiunilor întîlnite în capitolele anterioare. Ocuparea orbitalilor, capacitatea de formare de legături şi distribuţia unghiulară a legăturilor determină în acelaşi mod structura moleculară a unei molecule diatomice ca F_2, a unei molecule de opt atomi, ca S_8, sau a unei „molecule infinite" cum este un cristal de diamant.

Silicaţii oferă un alt exemplu excelent; în primul rînd pentru că sînt atît de abundenţi şi, în al doilea rînd, pentru că tipurile de reţele sînt total răspunzătoare pentru o serie interesantă de proprietăţi macroscopice ale mineralelor (Figura 17-15, p. 341).

17-6. Solide metalice: aluminiu, magneziu şi sodiu

Proprietăţile metalelor caracterizează un nou tip de legături. Într-adevăr existenţa metalelor poate fi explicată foarte simplu şi pe baza noţiunilor introduse în Capitolele 15 şi 16. În metale, electronii sînt distribuiţi între atomi avînd energii de ionizare foarte mici şi orbitali de valenţă vacanţi.

Arătaţi că majoritatea elementelor sînt metalice. Proprietăţile lor comune (conductibilitatea electrică, conductibilitatea termică, luciul, maleabilitatea, ductilitatea etc.) impun o explicaţie analoagă pentru toate metalele. Deoarece metalele sînt caracterizate prin energii de ionizare scăzute şi orbitali de valenţă vacanţi, un model natural va fi constituit din nuclee pozitive regulat distanţate, care au „cedat" electronii lor de valenţă unui strat comun. Nucleele pozitive vor fi imersate într-o mare de electroni mobili în mişcare liberă. Cu un asemenea model, proprietăţile caracteristice ale metalelor şi tendinţele manifestate de proprietăţile lor sînt uşor de explicat.

Urmează
Exp. 28 ÎMPACHETAREA ATOMILOR ÎN CRISTALE

17-7. Structura cristalină a metalelor

Deoarece atomii trebuie să-şi distribuie electronii mobili în mai mulţi orbitali de valenţă, constatăm că orientarea orbitalilor nu mai este atît de importantă în formarea legăturilor. În schimb, atomii caută mai curînd o împachetare care să-i plaseze cît mai aproape posibil unii de alţii. De aceea, structurile cristaline pot fi discutate în raport cu modurile în care pot fi împachetate obiectele sferice. Aranjamentele cele mai compact împachetate

Scanned with OKEN Scanner

sînt cel mai frecvent întîlnite printre cristalele metalice. Acestea sînt studiate cu ajutorul modelelor în Experiența 38.

Observați că această experiență este extrem de importantă deoarece relațiile spațiale sînt greu de văzut fără să ai în mînă sfere reale.

17-8. O explicație a proprietăților metalice

17-9. Aliaje

Pentru a discuta aliajele metalice, nu este necesară introducerea de noi principii. Ușurința de formare a aliajelor este explicată simplu prin modelul metalic pe care l-am utilizat. Deoarece legătura dintre atomi vecini este difuză — prin „marea de electroni" foarte mobilă — se pot produce substituții cu diverse impurități fără perturbări grave ale legăturii cristalului. Dacă atomii impurităților tind să formeze legături rigide și localizate (așa cum face, de exemplu, carbonul) atunci proprietățile metalice sînt oarecum sacrificate. Rezultă de aici că, prin formarea de aliaje, unele proprietăți metalice pot fi ușor controlate și dirijate, ca de exemplu, conductibilitatea electrică, rezistența la tracțiune, duritatea, casanța, temperatura de topire etc.

17-10. Solide ionice

Acest paragraf confirmă în general paragraful 10-1. Vezi p. 264.

17-11. Structura solidelor ionice

Diferitele tipuri de ioni dintr-un cristal de solid ionic nu vor avea toate aceeași dimensiune. De aceea, împachetarea cea mai compactă, în sensul exact al Experienței 38, nu este posibilă. Mai mult, sarcina ionică face ca ionii de același fel să se respingă unii pe alții, astfel încît, în mod obișnuit, ei *nu* vor veni în contact. Ca rezultat, cristalele ionice formează o serie de aranjamente care au trei caracteristici comune, și anume:

ele sînt explicate presupunînd că ionii sînt în contact,
sarcina pozitivă și negativă alternează într-un anumit mod regulat,
anionii sînt de obicei mai voluminoși decît cationii.

O tratare mai completă a acestei probleme se face în paragraful *Discutarea principiilor de bază*, p. 522.

17-12. Solubilitatea electroliților în apă

Nu avem nici o îndoială că polaritatea are o anumită influență asupra solubilității. Totuși, acesta nu este singurul factor, iar dacă ar fi să-l considerăm doar pe el, poate duce la afirmații eronate. O asemenea afirmație greșită este „substanțele asemănătoare se dizolvă unele în altele". Deși această regulă simplă este destul de utilă pentru un *chimist experimentat*, ea nu este potrivită pentru un începător. Mare parte din experiența limitată a începătorului este în discordanță cu regula, care este, în schimb, prea limitată.

Scanned with OKEN Scanner

Să ne gîndim, de exemplu, cît de mult se aseamănă NaCl și AgCl. Și cît de diferite sînt solubilitățile lor în apă! Pe de altă parte, două substanțe foarte solubile, sarea și zahărul, sînt total diferite. Nici una din cele trei substanțe — NaCl, AgCl sau zahărul — nu prezintă vreo asemănare oarecare cu solventul, apa.

În fine, regula se aplică frecvent în cu totul alt mod: „substanțele asemănătoare se dizolvă"; substanțe asemănătoare sînt cele care se dizolvă în același solvent. Un procedeu mai bun este de a vorbi de însumarea efectelor de energie și de dezordine, necesare pentru a rupe interacțiunile dintre moleculele a doi compuși în stare pură și de a crea interacțiunile existente în soluție. Putem arăta aceasta prin reacția generală

Solvit A + Solvent B formează Soluție AB

$A....A$ $B....B$ $A....B$

Punctele reprezintă interacțiunile. Sînt patru cazuri posibile, arătate într-un mod explicit mai jos.

Solvit	Solvent	$A \ldots A$	$B \ldots B$	$A \ldots B$
nepolar	nepolar	slabă	slabă	slabă, nu se produc modificări prea mari în ceea ce privește solvitul și solventul; solubilitatea poate fi totuși mare
nepolar	polar	slabă	tare	slabă, greu de rupt legăturile $B \ldots B$, solubilitate probabil mică
polar	nepolar	tare	slabă	slabă, greu de rupt legăturile $A \ldots A$, solubilitate probabil mică
polar	polar	tare	tare	tare, nu se produc modificări prea mari în ceea ce privește solvitul și solventul; solubilitatea poate fi totuși mare

Remarcați comentariile precaute pe care le facem asupra solubilității. Acest lucru este necesar deoarece și alți factori, de exemplu, modificările de entropie și legăturile de hidrogen, pot acționa în sens invers cu interacțiunile prezentate. Poate că un mijloc mai clar de a trage concluziile la tabelul de mai sus este de a spune că la primul și la ultimul exemplu, polaritățile corespund unei solubilități bune. Inversul acestei afirmații se aplică la exemplele 2 și 3. Solubilitatea realizată în final este o sumă a acestui efect și a altor influențe.

Efecte marcate ale unor asemenea dipoli moleculari apar la proprietățile dielectrice și de solvent ale lichidelor. Constanta dielectrică mare a apei se poate atribui dipolului molecular marcat al acestei molecule compacte. Cea mai importantă consecință este dizolvarea în apă a unor substanțe ca NaCl și HCl, formînd soluții conținînd ioni. Stabilitatea mare a solidelor ionice este demonstrată prin temperaturile lor de topire caracteristice ridicate. Clorura de sodiu se dizolvă ușor în apă, demonstrînd că ionii în apă sînt, de asemenea, extrem de stabili. Explicația este dată de interacțiunile de atracție dintre dipolii moleculari ai apei și sarcinile ionice. Aranjamentul moleculelor de apă în jurul unui ion pozitiv poate fi reprezentat prin dipoli.

Scanned with OKEN Scanner

17-13. Legătura de hidrogen

Acest paragraf completează paragraful 10-7. Acum se poate menționa caracterul polar al legăturilor și îl putem folosi ca o explicație pentru formarea legăturilor de hidrogen cînd hidrogenul este legat de oxigen, azot sau fluor. Pentru a conferi hidrogenului suficientă „aciditate", sînt necesari atomi puternic electronegativi.

17-14. Recapitulare

DISCUTAREA PRINCIPIILOR DE BAZĂ

Introducere

În cadrul acestor discuții vom încerca să prezentăm o scurtă trecere în revistă schematizată a interacțiunilor care se manifestă în fazele condensate ale materiei. Acest subiect este foarte interesant și cuprinzător și, evident, discutarea sa nu poate fi completă. Vom indica principalele direcții pentru găsirea unor explicații utile pentru fiecare tip de interacțiune, dar nu vom putea aprofunda pe fiecare în parte prea mult.

Din punct de vedere chimic, este util să se pună în evidență următoarele tipuri de interacțiuni în solide și lichide:

(1) legătura covalentă,
(2) interacțiuni van der Waals,
(3) legătura metalică,
(4) legătura ionică,
(5) legătura de hidrogen.

Toate aceste interacțiuni sînt explicate în ultimă instanță prin mișcarea simultană a electronilor în jurul a două sau mai multe nuclee. În ciuda acestei cauze comune, interacțiunile se diferențiază net deoarece proprietățile unui sistem sînt influențate foarte puternic de popularea orbitalilor, energia de ionizare și distribuția sarcinilor. Vom vedea acum modul în care acești trei factori ne permit o descriere coerentă a celor cinci tipuri de interacțiuni pe care le-am enunțat.

Diferențierea solidelor și lichidelor

Înainte de a vedea în detaliu modul în care sînt ținute laolaltă stările condensate ale materiei, este bine să se facă o diferențiere între solide și lichide, atît la scară macroscopică, cît și la scară microscopică. La scară macroscopică o asemenea diferențiere este simplă și familiară. *Un solid își menține forma indiferent de forma vasului, pe cînd un lichid tinde să preia — cel puțin în măsura în care îi permite volumul său — forma volumului care îl delimitează.*

La scară microscopică sînt două diferențe care trebuie luate în considerare. Prima este legată de mobilitatea particulelor constituente (atomi sau molecule) și cea de a doua se referă la ordine.

Scanned with OKEN Scanner

În solide, cele mai apropiate particule învecinate (atomi sau molecule) tind să rămînă în poziții relativ fixe perioade lungi de timp. În lichide, cele mai apropiate particule vecine se schimbă continuu.* Un anumit atom (sau moleculă) poate migra dintr-o poziție în alta, pe cînd numărul de vecini cei mai apropiați față de un anumit atom (sau moleculă) să rămînă în medie constant datorită migrării compensatorii a altor atomi sau molecule.

Un alt mod de a diferenția solidele și lichidele la scară microscopică este legat de ordinea pe distanțe lungi. La lichide nu există o ordine pe distanțe lungi sau un aranjament spațial care să se repete. În unele solide, numite cristale, aceste proprietăți există; în alte solide, numite sticle, ele nu există. Să considerăm mai întîi cristalele.

Un solid cristalin poate fi descris ca o dispunere ordonată de unități care se repetă în spațiu. Întregul cristal poate fi „generat" specificînd pozițiile unui număr mic de atomi și anumite reguli după care se repetă această unitate prin spațiu, cu incremente regulate. Acest număr mic de atomi se numește „celulă elementară". În unele cristale, regulile de repetare ale celulelor elementare corespund unei mișcări de alunecare (translație) de-a lungul celor trei axe de coordonate carteziene. În alte cristale, axele au unghiuri diferite de 90°. În unele cristale, celula elementară trebuie să sufere translații și rotații. În toate cazurile însă, celula elementară se repetă mereu în tot spațiul delimitat de dimensiunile macroscopice ale cristalului. Un solid cristalin este constituit dintr-un aranjament de atomi cu acest tip de ordine pe distanță lungă. Spre deosebire de solidul cristalin, o sticlă nu comportă o asemenea ordine repetată în mod definit. Sticla se supune atît criteriului macroscopic al solidelor — își menține forma — cît și criteriului de difuzie — difuzia este deseori neglijabilă într-o sticlă. Cu toate acestea, aranjamentele spațiale sînt dezordonate, ca și acelea dintr-un lichid. De fapt, o definiție rațională consideră sticla ca un caz limită al unui lichid cu viscozitate foarte mare. De exemplu, viscozitatea glicerinei crește pe măsură ce scade temperatura. Este greu de precizat temperatura la care glicerina devine o sticlă, valoarea respectivă fiind destul de arbitrară. În fine, definirea unei sticle ca „un solid fără ordine pe distanță lungă" sau ca „un lichid cu viscozitate extrem de ridicată" este o chestiune de convenție și nu este cazul să ne mai preocupe în continuare. De aceea, vom ignora starea sticloasă și vom interpreta un solid ca o fază condensată a materiei posedînd o ordine pe distanțe lungi, iar un lichid, ca o fază condensată a materiei fără ordine pe distanțe lungi.

Legătura covalentă în solidele covalente

Denumirea unei bucăți mari de cristal legat covalent ca solid covalent sau moleculă este o problemă de semantică impusă de convenție. Aparent, din punct de vedere al energiei și al orientării legăturilor, interacțiunile care mențin laolaltă atomii de carbon în diamant sînt la fel cu acelea care mențin cei patru atomi de carbon legați de atomul central de carbon dintr-o hidrocarbură puternic ramificată, cum este $C(CH_3)_4$ (neopentanul). Condiția că o moleculă trebuie să conțină doar un număr limitat de atomi este pur și simplu

* În această afirmație se evită menționarea difuziei în interiorul unui solid, specificînd în mod arbitrar *„o perioadă lungă de timp"*. Pentru ceea ce ne-am propus, considerăm că mișcările de difuzie în intervalele de timp semnificative din punct de vedere experimental (secunde, minute, ore) pot fi în mod normal neglijate.

o problemă de convenție (ușor de abandonat dacă vrem, așa cum se face la discutarea așa-numitelor „macromolecule", ca, de exemplu, la proteine). Lucrul important pe care trebuie insistat este că noțiunile dezvoltate la moleculele gazoase — natura legăturilor chimice, numărul de atomi și aranjamentul lor spațial — sînt suficiente pentru a înțelege solidele covalente.

Interacțiunile van der Waals

Principiile pe care le-am dezvoltat pentru a explica legătura chimică ne ajută, de asemenea, să vedem originea interacțiunilor van der Waals între atomi care nu sînt menținuți laolaltă printr-o legătură chimică. Explicația foarte generală a legăturii arată că și aceste forțe trebuie să se manifeste deoarece electronii sînt simultan vecini cu două nuclee. Totuși, fiecare orbital de valență poate conține doar doi electroni. Dacă toți acești orbitali de valență sînt complet ocupați, atunci nucleele atomilor nelegați trebuie să rămînă la distanțe relativ mari și, prin urmare, interacțiunile vor fi slabe. Din punct de vedere al orbitalilor, doar orbitalii de extra-valență sînt accesibili pentru distribuirea electronilor. Fixarea unui electron într-un orbital de extra-valență este foarte slabă.

După această explicație generală, de ce atomii sau moleculele care nu au orbitali de legătură vacanți pot totuși să manifeste atracții reziduale, deși foarte slabe, putem trece la examinarea mai îndeaproape a clasificărilor uzuale ale interacțiunilor van der Waals. Vom considera doar două tipuri: interacțiunile London și dipol-dipol.

INTERACȚIUNILE LONDON

Forțele care mențin atomii de gaze rare în stările lichidă și solidă (cît și forțele care se manifestă în cazul moleculelor simetrice, ca metanul, CH_4) au fost explicate de F. London. Teoria lui London recunoaște că repulsia electron-electron dintre, de exemplu, doi atomi de heliu, poate fi micșorată dacă mișcările electronilor se corelează astfel încît ei să rămînă distanțați. Aparent electronii unui atom se găsesc cît mai mult timp între cele două nuclee în intervalul de timp în care electronii celui de al doilea atom se găsesc într-o altă zonă a spațiului.

Din punct de vedere matematic, această situație poate fi asemuită cu interacțiunea a doi dipoli. Un electron și nucleul primului atom sînt considerați ca un „dipol electric instantaneu"; un electron și nucleul celui de al doilea atom reprezintă un alt „dipol electric instantaneu". Din punct de vedere energetic, acești doi dipoli impun o aliniere în care sarcinile opuse sînt apropiate. Rezultatul este cel reprezentat în Figura 17-1; electronii se deplasează preferențial spre aranjamentul favorizat energetic 1 sau 2, făcînd o deosebire netă față de aranjamentele nefavorabile 3 și 4. În fiecare reprezentare, interacțiunea intermoleculară dominantă este arătată prin linii punctate. Schema London permite o formulare a mediei statistice a interacțiunii globale. Această schemă s-a găsit satisfăcătoare, iar interacțiunea depinde de distanța internucleară ca funcție de r^{-6}.

Scanned with OKEN Scanner

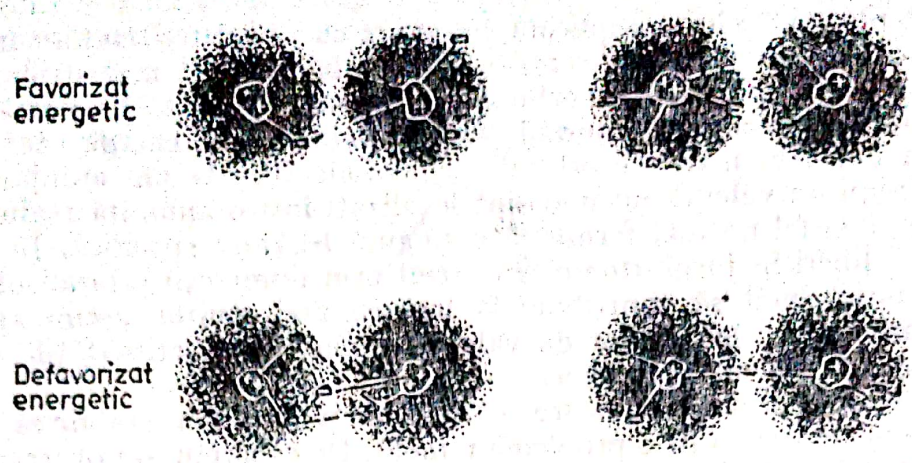


Fig. 17-1. Pozițiile favorabile și nefavorabile ale electronilor la apropierea a doi atomi de heliu

INTERACȚIUNI DIPOL-DIPOL

Moleculele avînd dipoli electrici diferiți de zero interacționează mai puternic decît prevede tratamentul London. Într-un anumit sens, problema este analoagă cu interacțiunea „dipolilor instantanei" descrisă mai sus. Această interacțiune suplimentară depinde tot de distanță, ca funcție de r^{-6}. Mărimea sa depinde foarte mult de momentul de dipol — ca funcție de μ^4 la molecule identice — și poate fi foarte puternică, dacă μ este mare! (La molecule diferite, A și B, dependența este funcție de μ_A^2 μ_B^2). Tabelul 17-1 prezintă interacțiunile calculate determinate de interacțiunile dipol-dipol și de interacțiunile London la o serie de specii moleculare considerate toate ca aflîndu-se la o distanță de 5,0 Å pentru a putea fi comparate. Tendința de variație a rezultatelor este analoagă cu aceea a căldurilor de vaporizare.

TABELUL 17-1

Energia calculată (kcal/mol) pe baza interacțiunilor moleculare (toate calculele s-au făcut pentru o distanță de 5,0 Å)

Molecula	Tăria dipolului (Debye)	Energia calculată		Suma (kcal/mol)	$\Delta H_{vaporizare}$ (kcal/mol)
		Forțe London	Dipol-dipol		
He	0	0,7	0	0,7	0,02
Ar	0	42	0	42	1,6
CO	0,12	66	0,003	66	1,4
HCl*	1,03	112	17	129	3,9
NH_3*	1,5	81	75	156	5,6
H_2O*	1,84	38	172	210	9,4

* Conțin legături de hidrogen

Legătura metalică

Proprietățile metalice s-au întîlnit la fazele condensate ale elementelor avînd următoarele proprietăți:

energii de ionizare scăzute,
orbitali de valență vacanți,
puțini electroni de valență (raportat la numărul orbitalilor de valență).

Existența metalelor o explicăm, în raport cu acești trei factori, în modul următor. În aceste condiții, atomii se adună laolaltă cît mai strîns posibil, astfel încît să ocupe complet orbitalii de valență vacanți cu numărul mic de electroni de valență disponibili. Combinarea dintre energia de ionizare scăzută și numărul mare de orbitali disponibili duce la un aranjament în care electronii de valență nu mai sînt localizați într-o anumită regiune între doi atomi și astfel nu mai formează o singură legătură specifică. În schimb, ei se mișcă liberi în jurul atomului central prin numeroșii orbitali liberi disponibili, astfel încît să contribuie la legarea mai multor vecini apropiați. Această mișcare a electronilor de valență explică conductibilitățile electrice și termice ridicate ale metalelor.

Faptul că energia de ionizare scăzută joacă un rol în stabilirea proprietăților metalice pare să fie o problemă minoră. De exemplu, s-a observat empiric la toate elementele cu proprietăți net metalice că energia de ionizare a primului electron este sub 250 kcal/mol. Faptul că energia de ionizare a primului electron nu este nicidecum singurul factor care determină proprietățile metalice este ușor de constatat dacă se compară conductibilitățile electrice (proprietatea metalică cea mai caracteristică) cu energia de ionizare.* Tabelul 17-2 cuprinde cele cincisprezece elemente avînd cele mai ridicate conductibilități electrice, în ordinea scăderii conductibilităților. Coloana a patra cuprinde energiile de ionizare ale primului electron. Lipsa de corelare este evidentă. Dintre aceste elemente, cea mai mică energie de ionizare o are potasiul (100 kcal/mol) care este penultimul în seria conductibilității electrice. Aurul, care are una din cele mai ridicate energii de ionizare, este al treilea dintre elemente din punct de vedere al conductibilității.

Pe de altă parte, Tabelul 17-2 sugerează că același factor care provoacă o conductibilitate electrică ridicată produce și o conductibilitate termică

TABELUL 17-2

Energia de ionizare a primului electron, conductibilitatea termică și electrică a „celor mai metalice" cincisprezece elemente

Element	Conductibilitatea electrică $(\text{microohm}\cdot\text{cm})^{-1}$	Conductibilitatea termică (cal/cm·grad·s)	Energia de ionizare a primului electron (kcal/mol)
Ag	0,63	1,01	175
Cu	0,60	0,99	178
Au	0,46	0,70	213
Al	0,38	0,50	138
Ca	0,29	0,3	141
Na	0,24	0,32	118
Mg	0,22	0,38	176
Rh	0,22	0,21	177
Mo	0,19	0,35	170
Ir	0,19	0,14	212
W	0,18	0,4	184
Be	0,17	0,38	215
Zn	0,17	0,27	216
K	0,16	0,23	100
Co	0,16	0,16	182

* Energia de ionizare se corelează *efectiv* cu proprietățile chimice ale elementelor metalice cînd ele *nu* se găsesc în starea metalică (de exemplu, proprietățile acid-bază).

Scanned with OKEN Scanner

mare. Figura 17-2 cuprinde o reprezentare a acestor date. Corelarea este evidentă pentru valorile mai ridicate și este explicată prin contribuția electronilor mobili (care produc o conductibilitate electrică ridicată) la conductibilitatea termică. Firește că o anumită valoare a conductibilității termice existentă la anumite solide (de exemplu sulf) *nu* depinde de electronii mobili.

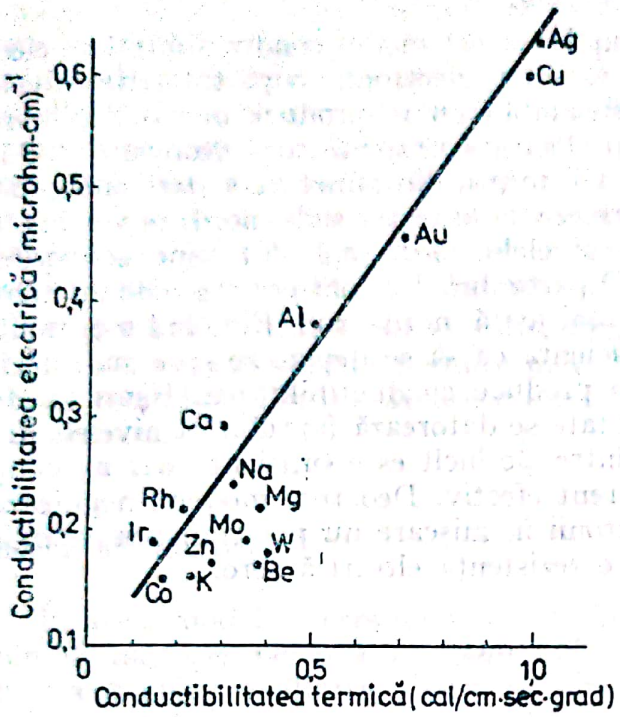


Fig. 17-2. Relația dintre conductibilitatea termică și electrică

Modelul Fermi al gazelor aplicat la metale

Cea mai elementară teorie a proprietăților metalice se bazează pe proprietățile calculate ale unui gaz constînd din electroni limitați într-un cristal, dar care se pot mișca liber fără nici o restricție. Se presupune că acești electroni nu interacționează nici cu nucleele și nici între ei. În mod surprinzător, acest model simplu, numit modelul Fermi al gazelor, este extrem de satisfăcător pentru explicarea multor proprietăți ale metalelor. De exemplu, teoriile clasice ale capacității calorice a metalelor prevăd că electronii de conducție, dacă sînt total liberi, vor contribui mult mai mult la capacitatea calorică decît s-a găsit experimental. Într-adevăr, modelul Fermi al gazelor prezintă o explicație a conductibilității ridicate, fără a implica o contribuție largă a electronilor la capacitatea calorică. Mai sînt și alte rezultate bune ca, de exemplu, concordanța dintre model și experiență la prezicerea dependenței forței electromotoare generată de un termocuplu de pătratul temperaturii bimetalului.

Modul în care acest model conduce la aceste preziceri poate fi indicat aici doar calitativ. Modelul conferă electronilor doar energie cinetică, deoarece se neglijează toate interacțiunile energiei potențiale. Se generează un set de nivele de energie, ca în atomul de hidrogen, însă ele formează un continuu. Fiecare nivel de energie corespunde unei anumite viteze a electronilor într-o anumită direcție. Corespunzător fiecărui nivel de energie care descrie mișcarea electronilor, de exemplu, pe o direcție nord—sud, în cristal, există

Scanned with OKEN Scanner

un alt nivel de energie care descrie mișcarea electronilor în direcția opusă sud—nord. Se presupune că se aplică principiul lui Pauli și, prin urmare, o stare de energie dată nu poate fi ocupată decît de doi electroni. Pentru a aranja toți electronii de valență dintr-un cristal macroscopic este necesar un număr enorm de stări de energie. De exemplu, dacă cristalul conține un mol de atomi de sodiu, el va conține 6×10^{23} electroni de valență. Astfel, la zero absolut vor fi ocupate 3×10^{23} stări de energie.

Să examinăm mai întîi cum explică acest model conductibilitatea electrică. În absența unui cîmp electric exterior, electronii ocupă tot atîtea nivele nord—sud, cît și sud—nord. Per ansamblu nu se produce nici o deplasare de electroni. Cînd se aplică un cîmp electric corespunzător, electronii care se deplasează pe direcția nord—sud se vor mișca, din punct de vedere energetic, „în jos", iar electronii care se deplasează pe direcția sud—nord, se vor mișca „în sus". Asta înseamnă că toate nivelele nord—sud sînt ușor scoborîte, pe cînd celelalte sînt puțin mărite. O parte din electroni vor trece de pe nivelele sud-nord pe nivelele de energie mai joasă, nord—sud. Existînd mai mulți electroni avînd energie cinetică suficientă ca să se deplaseze spre sud, decît electroni mișcîndu-se spre nord, se produce conductibilitatea. Ușurința de realizare a acestui tip de conductibilitate se datorează faptului că nivelele din acest model sînt atît de apropiate între ele încît este suficient doar un cîmp electric slab pentru a realiza un curent efectiv. Deoarece modelul neglijează toate interacțiunile cu atomii, electronii în mișcare nu pot transfera energie rețelei cristaline și modelul prezice o rezistență electrică zero.

Teoria benzilor: modelul lui Bloch

Felix Bloch a adus o îmbunătățire considerabilă modelului Fermi al gazelor, introducînd o funcție potențială periodică pentru a reprezenta efectul nucleelor pozitive în rețeaua cristalină. Modelul lui Bloch a păstrat părțile utile ale modelului Fermi al gazelor și a adăugat noi aspecte. Adăugarea potențialului periodic provoacă scindarea setului practic continuu de nivele de energie în seturi discrete de nivele de energie practic continue, cu *energii interzise între seturi*. Astfel a apărut teoria benzilor nivelelor de energie ale solidelor. Avantajul și eleganța acestui model constau în faptul că furnizează o explicație atît pentru comportarea ca semiconductor, cît și pentru comportarea ca metal. Dacă numărul de electroni dintr-un element este astfel încît unul dintre seturile nivelelor de energie este doar parțial completat, atunci electronii de pe nivelele superioare se comportă ca în modelul Fermi al gazelor. Rezultă, așadar, proprietățile metalice. Dacă însă numărul de electroni per atom este astfel încît unul din seturile nivelelor de energie este completat exact la nivelul superior al unei benzi (de exemplu la Si sau la Ge), atunci următoarele nivele neocupate sînt separate de o zonă de energie interzisă. Rezultă astfel un neconductor (dielectric). Astfel, proprietățile electrice nu se aseamănă deloc cu cele ale metalelor. De fapt conductibilitatea electrică poate fi total dominată de popularea cu electroni a nivelelor de energie „perturbate", aceste perturbații fiind provocate de concentrații infime de impurități. Acesta este tipul de fenomen care determină funcționarea tranzistorului. Expresia folosită în Manual — „un șir de ioni pozitivi ... imersați într-o 'mare' de electroni mobili" (p. 361) — își propune să sugereze modelul Bloch al solidelor.

Scanned with OKEN Scanner

Unghiurile legăturilor

Pentru a explica unghiurile legăturilor în moleculele poliatomice se folosesc două modele relativ cunoscute. Unul se bazează pe distribuția unghiulară a orbitalilor atomului de hidrogen; acesta se numește modelul „hibridizării". Celălalt model se bazează pe repulsiile electrostatice între electronii de valență de legătură și de nelegătură. Îl vom numi pe acesta modelul „electrostatic". În mod deliberat, discuția din Manual nu îl descrie pe nici unul dintre acestea, deși discuția este mai apropiată de modelul hibridizării. Fiecare model permite înțelegerea aspectelor calitative ale structurii moleculare (liniară sau unghiulară? plană sau neplană? etc.). Ambele sînt ambigue în explicarea variațiilor între unghiurile legăturilor la moleculele cu configurații electronice similare. În etapa actuală de dezvoltare a acestor modele pare mai potrivită o descriere mai empirică a unghiurilor legăturilor. O asemenea descriere este prezentată în Manual.

Alegerea unui tratament empiric, bazat pe orbitalii atomului de hidrogen, este motivată. Acesta permite elevului interesat să se familiarizeze cu notația orbitalilor hibrizi, deoarece desigur că o va întîlni în lecturile sale suplimentare.

Modelul hibridizării

În acest model se presupune că distribuțiile angulare ale orbitalilor atomului de hidrogen persistă la atomii polielectronici și au o influență în determinarea unghiurilor dintre legăturile formate de un atom central. „Hibridizare" este un termen care vrea să arate că atunci cînd se formează legături implicînd tipuri diferite de orbitali, proprietățile angulare se explică prin presupunerea că se produce o anumită „amestecare" a diverselor tipuri de orbitali, formînd „orbitali hibrizi". Astfel, dacă un orbital *s* și unul *p* sînt disponibili pentru formarea unei legături, se vor forma două legături avînd unghiurile corespunzătoare a doi „orbitali hibrizi", fiecare dintre ei avînd un caracter parțial *s* și parțial *p*. În acest mod se schițează o explicație pentru anumite observații empirice. Astfel, un atom avînd un orbital *s* și unul *p* disponibili pentru formarea de legături, prezintă două legături identice, deși ar fi fost de presupus două tipuri diferite de legături. Urmărind sistematic Tabelul Periodic vom căpăta dovada celor afirmate.

FLUOR

Halogenii au doar un singur orbital de legătură și nu pun problema unghiului legăturii.

OXIGEN

Grupa oxigenului are configurația electronică a orbitalilor de valență $ns^2np_x^2np_y^1np_z^1$. Cei doi orbitali de valență, p_y și p_z, sînt dirijați în unghi drept și duc la unghiul de legătură așteptat, de 90°. Nu este nevoie să invocăm noțiunea de hibridizare pentru a explica legăturile pe care le formează oxigenul. Datele experimentale pentru compușii din grupa oxigenului (pre-

Scanned with OKEN Scanner

zentate în Tabelul 17-3) sînt compatibile calitativ cu ipoteza formulată. Unghiurile de legătură ale hidrurilor au valori cuprinse între 104,5° și 90°. O explicație convenabilă pentru unghiurile mai mari de 90° este dată presupu-

TABELUL 17-3

Unghiurile de legătură experimentale ale unor compuși din grupa oxigenului și a azotului

H_2O	104,5°	F_2O	102°	Cl_2O	111°	—	—
H_2S	92°	—	—	Cl_2S	102°	—	—
H_2Se	91°	—	—	—	—	—	—
H_2Te	89,5°	—	—	—	—	Br_2Te	98°
NH_3	107°	NF_3	102°	—	—	—	—
PH_3	93°	—	—	PCl_3	100°	PBr_3	101,5°
AsH_3	91,5°	AsF_3	102°	$AsCl_3$	98°	$AsBr_3$	101°
SbH_3	91,3°	SbF_3	88°	$SbCl_3$	99,5°	$SbBr_3$	97°
—	—	—	—	$BiCl_3$	100°	$BiBr_3$	100°

nînd că electronii de legătură ai atomilor periferici se resping între ei. Acest efect va scădea pe măsură ce atomul central va deveni mai voluminos, o explicație concordantă și comodă a micșorării marcate a unghiului legăturii trecînd de la H_2O la H_2S, și reducerea în continuare foarte limitată la H_2Se și H_2Te.

Unghiurile de legătură ale celor trei compuși, Cl_2O, Cl_2S și Br_2Te, se încadrează satisfăcător în această explicație. Deoarece clorul este mult mai voluminos ca hidrogenul, este de așteptat o repulsie mult mai mare în Cl_2O decît în H_2O și, deci, un unghi de legătură ceva mai mare la Cl_2O. Aceeași motivare ne va face să presupunem că unghiul din F_2O să fie intermediar între cel al H_2O și Cl_2O. Unghiul observat, 102°, nu este ușor de explicat fără a apela la argumente suplimentare.

AZOT

Grupa azotului are configurația electronică a orbitalilor de valență $ns^2np_x^1np_y^1np_z^1$. Sînt disponibili trei orbitali de legătură, dirijați la unghiuri drepte, ceea ce duce la presupunerea unui aranjament piramidal de 90°, fără hibridizare. Din nou, datele experimentale se găsesc într-o concordanță satisfăcătoare, hidrurile prezentînd aceeași tendință arătată și de grupa oxigenului. Compușii halogenați sînt de asemenea compatibili cu ipoteza făcută, cu excepția unghiurilor mici observate la NF_3.

CARBON

Se constată experimental că fiecare element din grupa carbonului formează patru legături echivalente. Orbitalii disponibili pot explica acest *număr* de legături dacă presupunem configurația electronică $ns^1np_x^1np_y^1np_z^1$. Fără alte dovezi, orbitalii de legătură sugerează totuși că trebuie să existe trei legături echivalente formate la unghiuri drepte, care folosesc orbitalii p_x, p_y și p_z și o a patra legătură diferită formată la un unghi nedeterminat de către orbitalul s, cu simetrie sferică. Pentru a elimina această contradicție

Scanned with OKEN Scanner

cu experiența, se presupune că fiecare din cei patru orbitali de legătură este un amestec sau „hibrid" al orbitalilor de legătură disponibili. Se consideră combinații liniare de orbitali disponibili ($as + bp_x + cp_y + dp_z$), iar coeficienții a, b, c și d sînt aleși ținînd seama de două criterii. Trebuie să se găsească patru seturi de coeficienți (cîte un set pentru fiecare orbital hibrid), iar aceste patru seturi trebuie astfel alese încît să fie *echivalente* și să fie *reciproc orientate după unghiurile unui tetraedru* (109°28'). Veți reaminti că la discutarea orientării unui orbital p_x (care ocupă cu adevărat întreg spațiul) ne-am ghidat după proprietățile angulare. Se consideră că acest orbital este orientat *de-a lungul* axei x deoarece probabilitatea de a găsi electronul este mai mare de-a lungul acestei linii, decît de-a lungul oricărei alte drepte care ar trece prin nucleu. Pentru a hotărî cum vor fi orientați orbitalii hibrizi vom face același raționament — să descoperim de-a lungul cărei drepte probabilitatea este maximă. Cele patru legături vor fi echivalente dacă distribuția probabilității de-a lungul celor patru „linii de legătură" este identică și vor fi corect orientați dacă cele patru „linii de legătură" sînt dirijate prin vîrfurile unui tetraedru regulat.

Pe aceste baze deducem următorul set de orbitali hibrizi:

$$(sp^3)_1 = 1/2(s + p_x + p_y + p_z)$$
$$(sp^3)_2 = 1/2(s + p_x - p_y - p_z)$$
$$(sp^3)_3 = 1/2(s - p_x + p_y - p_z)$$
$$(sp^3)_4 = 1/2(s - p_x - p_y + p_z)$$

Poate că unul din cele mai convingătoare aspecte ale schemei hibridizării este că acești patru orbitali hibrizi sp^3 sînt nu numai echivalenți și orientați tetraedric, ci *reprezintă totodată și cele mai bune combinații posibile de concentrare a distribuției probabilității de-a lungul „liniilor de legătură"*. Concentrația probabilității de-a lungul „liniilor de legătură" este folosită de Pauling ca o măsură a tăriei legăturii, deoarece o dirijare avansată de-a lungul unei linii de legătură implică o întrepătrundere maximă cu orbitalul de legătură al unui atom vecin.

Pe scurt, cînd elementele din grupa carbonului formează patru legături simple, ele sînt orientate tetraedric, indiferent de ce fel de atomi sînt implicați. Acest lucru se poate explica considerînd că legătura se produce prin orbitalii de legătură hibrizi, fiecare din ei fiind o combinație liniară a orbitalilor de valență disponibili, s, p_x, p_y și p_z. Încrederea în schema hibridizării rezultă din observația că *această condiție a orientării tetraedrice produce o capacitate direcțională maximă* a orbitalilor hibrizi.

BOR

Fiecare element din grupa borului formează trei legături echivalente în același plan și dirijate spre vîrfurile unui triunghi echilateral. Este din nou necesară „amestecarea" orbitalilor de legătură disponibili pentru a explica numărul și orientarea acestor trei legături. Procedeul de găsire a combinațiilor liniare convenabile ale orbitalilor s, p_x și p_y urmează schema indicată la carbon. Din nou, metoda este satisfăcătoare. S-au găsit combinații liniare convenabile, iar orbitalii hibrizi sp^2, plani și echivalenți, s-au dovedit a avea o capacitate direcțională maximă.

Scanned with OKEN Scanner

BERILIU

Fiecare element din grupa beriliului formează două legături echivalente într-un aranjament liniar. Orbitalii hibrizi sînt simpli ca formă și ușor de imaginat.

$$(sp)_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x)$$

$$(sp)_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x)$$

Este clar că acești doi hibrizi sînt dirijați amîndoi de-a lungul axei x. Deoarece orbitalul s are o simetrie sferică, orbitalul p_x este complet răspunzător de proprietățile angulare. Diferența de semn algebric pentru contribuția lui p_x în $(sp)_1$ și $(sp)_2$ face ca acești doi hibrizi să fie dirijați în sensuri opuse. Echivalența celor doi hibrizi este indicată de faptul că fiecare conține aceeași „cotă parte" din orbitalul s.

LITIU

Metalele alcaline au doar un singur orbital de legătură și deci nu pun problema unghiului de legătură.

HIBRIZI CU ORBITALI *d*

Același procedeu este aplicabil și la atomii ai căror orbitali de valență implică atît orbitali d, cît și s și p. Există combinații liniare potrivite care să explice structurile găsite în moleculele implicînd elemente tranziționale (care folosesc orbitali d la formarea legăturilor). Geometriile unora din acești orbitali hibrizi sînt prezentate în Tabelul 17-4.

TABELUL 17-4

Proprietățile geometrice ale unor orbitali hibrizi

Numărul orbitalilor de legătură	Hibridul	Aranjamentul spațial	Exemple
2	sp	liniar	BeF_2
	p^2	angular	H_2O
3	sp^2	trigonal, plan	BF_3
	p^3	trigonal, piramidal	NH_3
4	sp^3	tetraedric	CH_4
	dsp^2	tetragonal, plan	$Ni(CN)_4^{2-}$
5	dsp^3	bipiramidă trigonală	PCl_5
6	d^2sp^3	bipiramidă tetragonală (octaedric)	$Fe(CN)_6^{3-}$

Modelul electrostatic

Repulsiile dintre perechile de electroni de valență (folosite sau nu la formarea legăturilor) oferă o altă bază pentru explicarea geometriilor observate la moleculele simple. În modelul electrostatic, factorul predominant

Scanned with OKEN Scanner

pentru stabilirea unghiurilor de valență este considerat tendința electronilor de a se plasa cît mai departe unii de alții. Principalul avantaj al acestui model este simplicitatea sa demonstrată parcurgînd din nou Tabelul Periodic (de data aceasta de la stînga la dreapta).

LITIU

Metalele alcaline implică doar o singură pereche de electroni de legătură și, de aceea, nu pun problema unghiurilor legăturilor.

BERILIU

Fiecare element din grupa beriliului formează două legături și, deci, implică două perechi de electroni de legătură. Aceste două perechi sînt maximum separate cînd cele două legături sînt orientate în sensuri opuse pe aceeași dreaptă. Așadar, acest model prezice o moleculă liniară, în concordanță cu experiența.

BOR

Fiecare element din grupa borului formează trei legături, deci implică trei perechi de electroni de legătură. Aceste trei perechi sînt cel mai mult separate unele de altele cînd cele trei legături se găsesc în același plan și sînt orientate la unghiuri de 120° unele față de altele. Modelul este de asemenea în concordanță cu structurile observate la BF_3, BCl_3 etc.

CARBON

Fiecare element din grupa carbonului formează patru legături deci implică patru perechi de electroni de legătură. Aceste patru perechi sînt maximum separate în orientarea tetraedrică, în concordanță cu datele experimentale.

AZOT

Fiecare element din grupa azotului formează trei legături, dar mai are încă o pereche de electroni într-un orbital de valență. Deci, și în acest caz, fiecare atom are patru perechi de electroni și este de presupus o orientare tetraedrică a celor patru perechi. Cele trei legături se vor găsi de-a lungul a trei din cele patru direcții tetraedrice, formînd o piramidă trigonală cu unghiuri de 109°28′. Acest lucru este concordant din punct de vedere calitativ cu experiența, dar nu și cantitativ, așa cum se vede din Tabelul 17-3. Amoniacul este foarte apropiat de valoarea tetraedrică, 107°, dar PH_3, AsH_3 și SbH_3 au toate valori în jur de 92°. S-ar putea ca forma tetraedrică să nu apară deoarece perechile de electroni nu sînt echivalente. O pereche nu este folosită în formarea legăturii. Putem postula că această pereche suplimentară exercită repulsii mai puternice asupra electronilor de legătură decît cele manifestate de perechile de electroni între ele. Din păcate este greu de explicat de ce acest efect este aproape neglijabil la NH_3 și, în schimb, foarte marcat și aproximativ la fel la PH_3, AsH_3 și SbH_3.

Scanned with OKEN Scanner

OXIGEN

Din cele patru perechi de electroni din orbitalii de legătură ai oxigenului, două perechi sînt implicate în legătura chimică, iar două perechi nu sînt folosite la legătură. Dacă aceste patru perechi sînt orientate tetraedric, moleculele trebuie să fie angulare. Revenind la unghiurile reale, constatăm din nou că toate sînt mai mici decît unghiul tetraedric, 109°28'. Același efect care explică apropierea unghiurilor NH_3 de 107° ar trebui să se manifeste și la apă, deși într-o măsură mai mare (în acest caz există două perechi de electroni nefolosite care forțează unghiul de valență HOH spre valori mai mici). Aceste argumente sînt în bună concordanță cu experiența, deoarece la apă, abaterea de la unghiul legăturii tetraedrice este exact dublă ca la amoniac. Bucuria produsă de această observație confirmatoare este totuși foarte mult umbrită dacă observăm unghiurile experimentale ale H_2S, H_2Se și H_2Te. Aceste unghiuri sînt practic identice cu unghiurile legăturilor observate la PH_3, AsH_3 și SbH_3, de 92°. Dacă aceste abateri mari de la 109°28' se explică prin interacțiunile neechivalente dintre perechile de electroni neutilizate și perechile de electroni de legătură, atunci raționamentul pentru abaterile mari trebuie să fie într-un mod oarecare compatibil cu unghiurile de legătură destul de constante în jur de 90°.

FLUOR

Halogenii formează doar o singură legătură și, deci, nu pun problema unghiului de legătură.

Elemente cu un număr mai mare de electroni de valență

Ideea că repulsiile electron-electron sînt un factor determinant al unghiurilor legăturilor poate fi extinsă la cazul a șase perechi de electroni în jurul unui atom. Bipiramida tetragonală sau geometria octaedrică fixează perechile de electroni la distanțe mari. Dacă una din pozițiile din vîrful piramidei este ocupată de o pereche nefolosită de electroni, rezultă o structură de piramidă tetragonală a legăturilor. Dacă ambele poziții din vîrfurile piramidei sînt ocupate cu perechi de electroni, rezultă o structură plan pătrată.

În rezumat, atît schema hibridizării, cît și cea electrostatică oferă o explicație calitativă a unghiurilor de legătură observate. Fiecare model prezintă unele dificultăți în tratarea aspectelor cantitative, prezicerile făcute fără date experimentale dovedindu-se incorecte. La nivel introductiv este justificată o prezentare empirică. Abaterile de la prezicerile făcute necesită un tratament mult mai complicat.

RĂSPUNSURI LA EXERCIȚII ȘI PROBLEME

Exercițiul 17-1

Moleculele care au aceeași configurație electronică au, deseori, și o geometrie moleculară similară. Discutați unghiurile de legătură care presupuneți că există în moleculele și ionii menționați mai jos. Ei se aseamănă cu CH_4.

NH_3, NH_4^+, NH_2^-, H_2O, H_3O^+

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Metanul, CH_4, are unghiuri de 109°. Astfel, din generalizarea indicată putem presupune că unghiurile speciilor menţionate sînt în jurul acestei valori. Unghiurile măsurate experimental au valori de circa $109° \pm 10°$.

Exerciţiul 17-2

În exerciţiul 17-1 aţi propus un unghi de legătură pentru NH_3 şi H_2O. Comparaţi valorile propuse cu valorile experimentale de 107° şi, respectiv, 105°.

Răspuns

Unghiurile experimentale sînt apropiate de unghiul tetraedric presupus, 109°.

Exerciţiul 17-3

S-au sintetizat compuşii ClF şi $S_4H_4N_4$. Care credeţi că este structura lor moleculară? Preziceţi cum sînt temperaturile lor de topire în comparaţie cu gheaţa şi cu sarea de bucătărie.

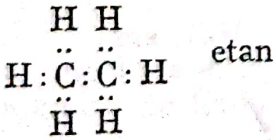
Răspuns

ClF trebuie să fie un solid molecular, biatomic, foarte asemănător cu Cl_2 şi F_2. Va avea o temperatură de topire mai joasă decît a gheţii. Grupa NH este izoelectronică cu S. De aceea, ar putea apare o structură ciclică. Compusul cunoscut are atomi de S alternînd cu N, dar elevul nu are de unde şti structura ciclică a acestui compus. Temperatura sa de topire va fi mai mare ca a gheţii, dar mai mică decît a sării de bucătărie.

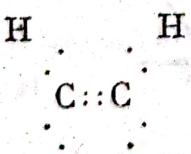
Exerciţiul 17-4

Convingeţi-vă singuri că fiecare atom din următoarele trei molecule: C_2H_6 (etan), C_2H_4 (etenă) şi C_2H_2 (acetilenă), are configuraţia electronică a unui gaz rar.

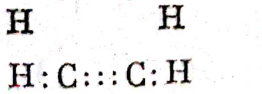
Răspuns



etan F.ecare C are 8 e^-, în orbitalii săi de valenţă la fel cu Ne. Fiecare H are 2 e^- ca şi He.



etenă la fel



acetilenă la fel

Scanned with OKEN Scanner

Exercițiul 17-5

În Tabelul 10-7, p. 196, sînt trecute nouă molecule avînd aceeași configurație electronică cu a F_2. Explicați de ce aceste substanțe au temperaturi de topire și de fierbere scăzute.

Răspuns

Moleculele cu configurația F_2 au orbitalii de valență ai fiecărui atom ocupați. Forțele dintre molecule sînt de tipul forțelor slabe van der Waals. Temperatura scăzută furnizează suficientă energie pentru a învinge aceste forțe; de aceea, substanțele se topesc și fierb la temperaturi joase.

Exercițiul 17-6

Cînd se încălzește siliciu (SiO_2) cu carbon se formează substanța cunoscută sub numele de carborund. Formula empirică a carborundului este SiC. Acest material este important, deoarece este aproape la fel de dur ca diamantul, dar, în schimb, mult mai ieftin. Care credeți că este structura SiC? Cum explicați duritatea lui?

Răspuns

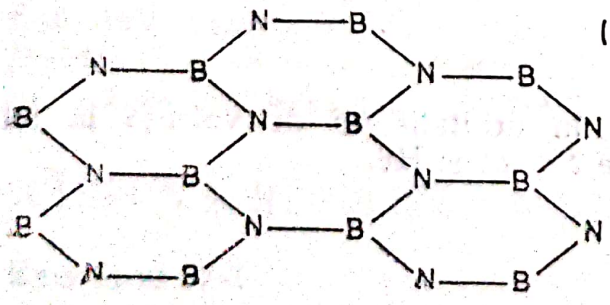
Probabil SiC este un solid cu rețea covalentă. Acest tip de structură este sugerat de duritatea sa, deoarece metalele și solidele moleculare nu au durități mari.

Exercițiul 17-7

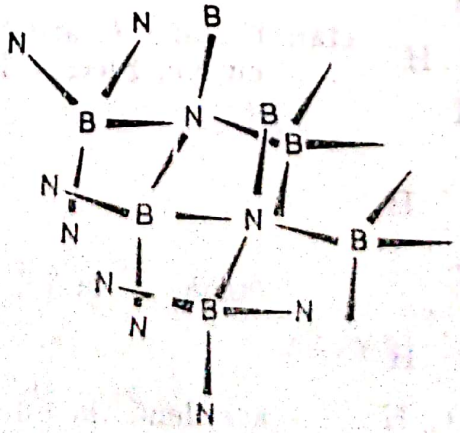
Compusul BN, nitrura de bor, este cunoscut de mult timp. El are o structură foarte asemănătoare cu grafitul. Recent, a fost posibil să se transforme acest material într-un compus cu structura diamantului, folosind temperaturi și presiuni foarte ridicate. Reprezentați un strat al structurii de tip grafit și o porțiune a structurii de tip diamant a nitrurii de bor.

Răspuns

Structură de tip grafit a BN



Un fragment de structură de tip diamant a BN
(Elevul poate lua ca model fig.17-12 din manual)



Scanned with OKEN Scanner

Exercițiul 17-8

Arătați că nitrura de bor și carbonul au aceeași configurație electronică. Comparați configurația electronică globală a unui atom de bor plus un atom de azot cu configurația electronică globală a doi atomi de carbon.

Răspuns

doi atomi 8 electroni

doi atomi 8 electroni

Exercițiul 17-9

În Figura 16-8, p. 339, se prezintă diagramele de raze X ale aluminiului, cuprului și sodiului metalic. Ce tip de structură cristalină presupuneți pentru cupru?

Răspuns

Diagramele de raze X ale Al și Cu sînt la fel prin faptul că se observă alternarea a două linii intense foarte apropiate, separate de o singură linie slabă. Ambele sînt cristale cubice împachetate compact. Sodiul formează cristale cubice centrate intern.

Exercițiul 17-10

Fierul metalic pur la temperatura camerei are aceeași structură ca sodiul. Cînd se încălzește la 1000°C se produce o tranziție de fază și fierul capătă structura cubică cu fețe centrate. Această structură poate fi „înghețată" printr-o răcire rapidă la temperatura camerei. Comparați proprietățile celor două forme ale fierului.

Răspuns

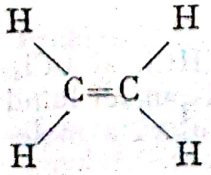
Forma centrată intern este mai puțin densă decît forma cu fețe centrate „înghețată". Prima prezintă o diagramă de raze X asemănătoare cu sodiul, cealaltă seamănă cu aluminiul.

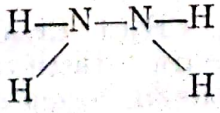
Problema

Etena, C_2H_4, are un dipol molecular nul, pe cînd hidrazina, N_2H_4, are un dipol mare. Explicați de ce. Atomii din fiecare compus se supun regulilor normale de formare a legăturilor.

Răspuns

Aranjamentele legăturilor sînt:





plus forme de rotație

Scanned with OKEN Scanner

În etenă, dubla legătură menține o structură plană, iar cei patru dipoli ai legăturilor se anulează. În hidrazină există o geometrie piramidală în jurul fiecărui azot și se poate produce rotația în jurul legăturii N—N. Astfel, rezultă un dipol molecular ($\mu = 1{,}9$ Debye) din însumarea dipolilor celor patru legături.

Problema 2

Credeți că SiH_3F are un dipol molecular? Justificați răspunsul.

Răspuns

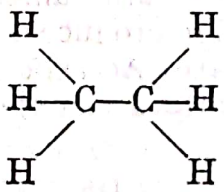
Da. Rezultanta celor trei dipoli ai legăturilor hidrogen-siliciu va fi dirijată în direcția opusă dipolului Si—F, dar nu va fi egală ca mărime.

Problema 3

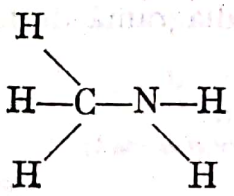
Să considerăm cei doi compuși, CH_3CH_3 (etan) și CH_3NH_2 (metilamină). De ce CH_3NH_2 are un dipol electric, pe cînd CH_3CH_3 nu are?

Răspuns

Simetria etanului produce o anulare completă a tuturor dipolilor legăturilor:



În metilamină



nu se produce totuși o asemenea anulare, deoarece C și N au sarcini nucleare diferite. Deci CH_3NH_2 este polar (μ măsurat are o valoare între 1,2 și 1,3 Debye).

Problema 4

Să considerăm următoarea serie: CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ și CCl_4. În care cazuri moleculele vor avea dipol electric? Justificați răspunsul luînd în considerare orbitalii de legătură ai carbonului, forma moleculară a moleculelor și simetria care rezultă.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Se poate presupune că legăturile au un oarecare caracter ionic deoarece participă atomi cu energii de ionizare diferite. Asemenea dipoli de legătură duc însă la molecule cu dipol electric doar dacă au o geometrie corespunzătoare. Legăturile orientate tetraedric ale carbonului prezintă o geometrie în care dipolii nu se vor anula decît dacă toate cele patru grupe atașate sînt identice. Acesta este cazul doar la CH_4 și CCl_4, celelalte molecule în stare gazoasă au următoarele momente de dipol:

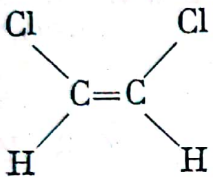
CH_3Cl	clorometan	1,8 Debye
CH_2Cl_2	diclorometan	1,6 Debye
$CHCl_3$	cloroform	1,0 Debye

Modelele cu bile vor fi foarte utile aici pentru a arăta că dipolii electrici a două legături C—Cl nu se anulează.

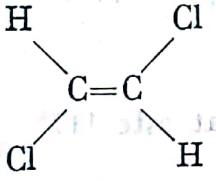
Problema 5

Reprezentați cei trei izomeri ai dicloroetenei. Care dintre ei vor fi molecule polare?

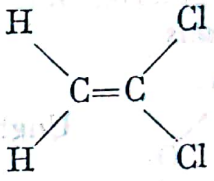
Răspuns



cis-1,2-dicloroetenă



trans-1,2-dicloroetenă



1,1-dicloroetenă

Clorul are cea mai mare tendință de a atrage electronii, în comparație cu hidrogenul sau carbonul. Prin urmare este de așteptat ca fiecare legătură carbon-clor să posede un dipol de legătură. Simetriile din 1,1- și *cis*-1,2-dicloroetenă conduc la o însumare a acestor dipoli, rezultînd, prin urmare, molecule polare. În izomerul *trans* se produce o anulare completă a dipolilor legăturilor, prin simetrie, dînd un dipol molecular zero.

Problema 6

V-ați aștepta ca amoniacul lichid să fie un bun solvent pentru compușii ionici?

Răspuns

Da. Ca și apa, amoniacul are un moment de dipol și deci se poate orienta singur în jurul ionilor, la fel ca apa. Legăturile formate furnizează energia necesară pentru a rupe legăturile din solvit.

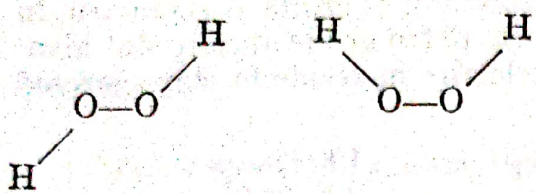
Problema 7

Peroxidul de hidrogen, H_2O_2, are un dipol molecular cu o valoare medie. Descrieți orbitalii de legătură folosiți și propuneți o structură pentru a explica dipolul. Atomii din H_2O_2 se supun regulilor normale de formare a legăturilor.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Pentru a se supune regulilor normale de formare a legăturilor, atomii sînt astfel legați încît oxigenul să formeze două legături și hidrogenul, una singură. Orbitalii de legătură sînt 1*s* la hidrogen și 2*p* la oxigen. Aceasta va duce la o moleculă angulară:



plus alte forme neplane

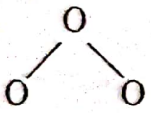
I II

Structura I va avea un dipol molecular zero, deoarece cei doi dipoli ai legăturilor se anulează. Structura II sau formele neplane vor avea un dipol molecular diferit de zero. Structura reală are un unghi de circa 101° între cele două legături O—H, dacă privim de-a lungul legăturii O—O.

Problema 8

Ozonul are un dipol molecular. Propuneți o structură a ozonului.

Răspuns



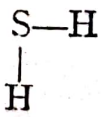
Unghiul măsurat este 117°

Problema 9

Raportîndu-vă la compușii analogi cu oxigen, preziceți formele moleculare ale H_2S și H_2S_2. Care orbitali de legătură sînt folosiți?

Răspuns

H_2S trebuie să fie asemănător cu H_2O. Conține aceeași cantitate relativă de hidrogen, iar sulful are același număr de electroni de valență ca oxigenul. Trebuie să existe legături p^2 în jurul atomului de S și va trebui să rezulte o moleculă angulară.



Notă: Unghiul HSH este oarecum mai mic (92,2°) decît cel din H_2O (104,5°). Structura H_2S_2 este asemănătoare cu aceea a H_2O_2. Unghiul HSS este 95°, de asemenea mai mic decît cel din H_2O_2.

Problema 10

Preziceți tipul de legături și forma ionului BF_4^-.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

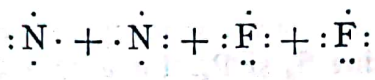
Atomul de bor are 3 electroni de valență. Ei pot fi cuplați cu trei atomi de fluor. Mai rămîne încă un orbital de valență vacant la atomul de bor. Un ion fluorură, avînd doar orbitali ocupați, poate forma o legătură cuplînd o pereche de electroni în orbitalul vacant al borului. Rezultatul este o legătură sp^3 a atomului de bor. Se regăsește o geometrie tetraedrică ca la CCl_4.

Problema 11

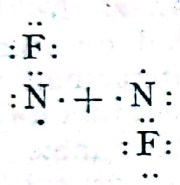
Preziceți structura compusului N_2F_2 din reprezentarea electronică cu puncte a atomilor și a moleculei.

Răspuns

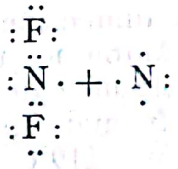
Structura poate fi dedusă printr-o succesiune de reprezentări. Atomii sînt:



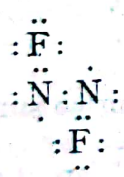
Fiecare atom de fluor poate forma o legătură, dar sînt posibile două aranjamente:

(a) 

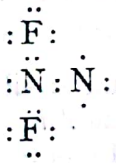
sau

(b) 

Aceste grupe se pot combina pentru a da:

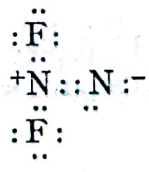
(c) 

sau

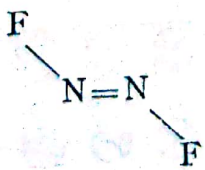
(d) 

Aranjamentul (c) își poate satisface capacitatea sa de legătură formînd o dublă legătură. Structura (c) este favorizată față de structura (d) care implică o separare de sarcini.

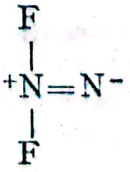
sau



Acestea corespund structurilor

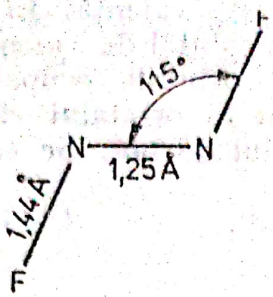


și



Scanned with OKEN Scanner

Au fost postulate ambele structuri, dar, în prezent, rezultatele experimentale favorizează structura (c) care are următoarele dimensiuni moleculare:



Problema 12

Sulful este constituit din molecule S_8; fiecare moleculă are o structură ciclică (coroană) (Fig. 17-9). Fosforul conține molecule P_4; fiecare moleculă are o structură tetraedrică (Fig. 17-10). Pe baza dimensiunii și formei moleculare, care dintre ele credeți că va avea temperatura de topire mai ridicată?

Răspuns

Elementele de bază sînt S_8 și P_4. La aceste substanțe topirea înseamnă învingerea forțelor van der Waals dintre moleculele învecinate și, prin urmare, trebuie să stabilim între care din aceste două tipuri de molecule forțele sînt mai puternice. Intensitatea forțelor van der Waals variază direct proporțional cu dimensiunea (perimetrul) moleculară și depind de geometria moleculară. Ambii acești factori sînt mai favorabili unei interacțiuni puternice între moleculele de sulf, deci este de așteptat ca temperatura de topire a sulfului să fie mai ridicată (temperaturile de topire sînt: sulf rombic, 113°C, sulf monoclinic, 119°C, fosfor, 44°C). Remarcați că masele particulelor nu reprezintă un factor principal.

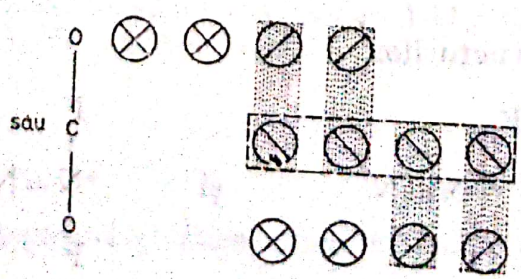
Problema 13

Elementele carbon și siliciu formează oxizi cu formule empirice similare: CO_2 și SiO_2. Primul sublimează la — 78,5°C, iar cel de al doilea se topește la circa 1700°C și fierbe la aproximativ 2200°C. Pe baza acestor diferențe enorme, indicați tipurile de solide respective. Faceți reprezentarea electronică prin puncte sau a orbitalilor pentru legăturile din CO_2 care să confirme răspunsul dat.

Răspuns

Temperaturile de topire arată că SiO_2 trebuie să fie un solid cu rețea covalentă, iar CO_2 trebuie să fie un solid molecular.

:Ö: :C: :Ö:



Problema 14

Discutați conductibilitatea calorică a cuprului (un metal) și a sticlei (un solid cu rețea covalentă) în funcție de popularea orbitalilor de valență și de mobilitatea electronilor.

Răspuns

Cuprul este un conductor mai bun decît sticla deoarece electronii de legătură din cupru sînt mult mai mobili decît cei din sticlă. Metalele sînt caracterizate ca avînd puțini electroni de valență, energii mici de ionizare și mulți orbitali de valență disponibili pentru a fi ocupați. În consecință, electronii de legătură sînt extrem de mobili și nu sînt localizați.

Solide cu rețea covalentă rezultă cînd toți orbitalii de valență pot fi ocupați prin legături covalente normale, ca într-o structură extinsă tridimensională. În legăturile covalente, electronii sînt destul de localizați în spațiu și lipsiți de mobilitatea necesară pentru conductibilitate.

Problema 15

Faceți o comparație între legăturile dintre atomi în metale, în solidele moleculare și în solidele cu rețea covalentă, în ceea ce privește:
(a) tăria legăturii,
(b) orientarea în spațiu,
(c) numărul de orbitali disponibili pentru legături.

Răspuns

(a) Între atomi sau molecule fără capacitate reziduală de legătură se formează legături van der Waals. Ele sînt foarte slabe — de ordinul a cîteva kcal/mol — după cum rezultă din temperaturile de topire scăzute și din căldurile de vaporizare mici. Legăturile metalice și covalente sînt de ordinul 30—150 kcal/mol, mult mai puternice ca forțele van der Waals, după cum rezultă din temperaturile de topire ridicate și din căldurile de vaporizare mari.

(b) Legăturile în solidele van der Waals și în solidele metalice nu sînt dirijate în spațiu. Aceasta se observă prin lipsa de duritate a solidelor van der Waals și prin maleabilitatea metalelor. Solidele cu rețea covalentă au legături dirijate unind straturile rețelei și de aceea formează cristale dure.

(c) Solidele metalice sînt constituite din atomi care au din abundență orbitali de valență vacanți sau parțial completați. Solidele van der Waals sînt formate din atomi sau molecule în care toți orbitalii de valență sînt completați. Solidele cu rețea covalentă rezultă cînd atomii formează legături strict orientate. Aceste legături consumă întreaga capacitate de formare de legături a fiecărui atom.

Problema 16

Cum explicați următoarele proprietăți prin structurile solidelor?

(a) Atît grafitul, cît și diamantul conțin doar atomi de carbon. Ambele se topesc la temperaturi ridicate, însă diamantul este foarte dur, pe cînd grafitul este un solid moale, unsuros.

Scanned with OKEN Scanner

(b) Cînd se sparg cristale de clorură de sodiu, se formează fragmente cu suprafețe plane.
(c) Carbura de siliciu (carborund) este o substanță dură, care se topește la temperaturi foarte ridicate, folosită ca abraziv.

Răspuns

În Figurile 17-12 și 17-13 din Manual se prezintă structurile grafitului și ale diamantului, iar în Figura 17-24 se arată structura clorurii de sodiu. În cadrul discuțiilor în clasă se poate ușor prezice care este structura carburii de siliciu din capacitățile similare de formare de legături ale siliciului și carbonului.

(a) Temperaturile de topire ridicate ale diamantului și grafitului sînt explicate prin natura înrețelată a structurilor cristalelor. Rețeaua diamantului are o structură tridimensională, înrețelată. Rețeaua grafitului conține doar planuri bidimensionale înrețelate, planurile succesive fiind slab menținute între ele. Rețeaua bidimensională infinită este suficientă pentru a determina o temperatură ridicată de topire (la fel ca la mică, așa cum se vede în Figura 17-15 din Manual, p. 360). Duritatea diamantului este legată de faptul că oricare plan de clivaj din diamant conține un număr mare de legături puternice. Grafitul, cu structura sa bidimensională, are planuri în care se exercită doar forțe slabe, față de alte asemenea planuri sau de alte substanțe. Aceste forțe slabe conferă grafitului caracteristica sa moale și proprietățile care îl fac să acționeze ca lubrifiant în unele cazuri.
(b) Clorura de sodiu este un solid ionic al cărui cristal este constituit dintr-o rețea de ioni de sodiu așezați la distanțe egale, înconjurați de ioni clorură așezați și ei la distanțe egale. Suprafețele planurilor produse prin clivare sînt legate de această regularitate. Clivarea se produce cel mai ușor între planuri neutre (același număr de atomi de sodiu și clor).
(c) Cristalele de SiC sînt constituite din atomi de siliciu și carbon legați prin legături chimice puternice, care formează un solid cu rețea tridimensională, manifestînd și proprietățile uzuale corespunzătoare — duritate și temperatură de topire ridicate.

Problema 17

Dacă vi s-ar da o probă dintr-un solid alb, descrieți cîteva teste simple pe care le-ați efectua pentru a vă permite să clasificați solidul ca fiind molecular, cu rețea covalentă, ionic sau metalic.

Răspuns

Este greu de a stabili natura legăturii într-un solid prin măsurări simple. Cu toate acestea, anumite corelații semnificative furnizează concluzii importante. În fine, *răspunsul trebuie să se bazeze pe o schemă generală cuprinzînd mai multe proprietăți, deoarece nici una nu este hotărîtoare.*

(a) *Comportarea la încălzire.* În general, solidele ionice și cu rețea covalentă tind să aibă temperaturi de topire ridicate, pe cînd solidele moleculare (solide van der Waals) tind să aibă temperaturi de topire joase. Prin urmare, o clasificare inițială a solidelor moleculare se poate baza pe ceea ce se întîmplă cînd solidul este încălzit la cîteva sute de grade Celsius.

Scanned with OKEN Scanner

(b) *Solubilitatea în apă și comportarea ca electrolit.* Solubilitatea în apă oferă o nouă bază de clasificare. Deși nu este adevărat că toate solidele ionice au solubilități ridicate în apă, multe din ele prezintă solubilități detectabile. În plus, substanțele cunoscute în general ca formînd solide ionice dau soluții conductoare. Prin urmare, combinarea datelor de solubilitate în apă și de conductibilitate ionică a soluțiilor rezultate furnizează o bază rațională pentru a presupune că un solid este ionic. Această afirmație trebuie privită totuși cu multe rezerve, deoarece numeroase alte substanțe cu structură de solide moleculare au solubilități măsurabile în apă, iar unele din ele formează soluții conductoare, (de exemplu, HCl, H_3PO_4, acidul acetic, acidul benzoic, amoniacul).

(c) *Duritatea.* Solidele ionice și solidele cu rețea covalentă sînt deseori dure; solidele moleculare tind să fie moi.

(d) *Conductibilitatea topiturii.* Solidele ionice bine cunoscute conduc electricitatea cînd se află în stare topită. Așadar, conductibilitatea electrică a lichidului pur sugerează că va forma un solid ionic.

Problema 18

Dacă elementele A, D, E și J au numerele atomice 6, 9, 10 și, respectiv, 11, scrieți formula unei substanțe care credeți că s-ar putea forma între următoarele combinații:

(a) D și J
(b) A și D
(c) D și D
(d) E și E
(e) J și J

În fiecare caz, descrieți forțele implicate între speciile constituente în stare solidă.

Răspuns

Să reținem mai întîi că:

A are număr atomic 6 și 4 electroni de valență;
D are număr atomic 9 și 7 electroni de valență;
E are număr atomic 10 și 0 electroni de valență;
J are număr atomic 11 și 1 electron de valență.

a) D și J vor forma un compus, JD, ca re implică o legătură ionică și are o rețea de cristale ionice.

(b) A și D vor forma probabil un compus AD_4, compus nepolar, legat covalent. Atomii care au orbitali de valență pe jumătate completați tind să formeze compuși legați covalent cu alți atomi. Solidul este foarte probabil să fie molecular, forțele van der Waals menținînd unite moleculele învecinate.

(c) D și D vor tinde să formeze o moleculă avînd formula D_2. Deoarece această moleculă nu va conține capacități de legătură nefolosite, va forma probabil un solid molecular, menținut prin forțe van der Waals foarte slabe.

(d) E și E nu se vor combina, deoarece acești atomi nu au orbitali disponibili pentru legătură. Aceeași situație se regăsește la gazele rare. Elementele Ne, Ar, Kr și Xe cristalizează într-o rețea cubică împachetată compact. Heliul formează un solid doar sub presiune (minimum 25 at).

Scanned with OKEN Scanner

Structura sa este probabil hexagonală împachetată compact. Radonul nu a fost studiat în stare solidă.

(e) J și J vor forma un solid metalic, deoarece au doar un singur electron de valență per atom și patru orbitali de valență disponibili.

Problema 19

Preziceți ordinea de creștere a temperaturii de topire a următoarelor substanțe conținînd clor: HCl, Cl_2, NaCl, CCl_4. Justificați prezicerile făcute.

Răspuns

Topirea înseamnă depășirea forțelor dintre unitățile din care este constituit solidul. Trei din substanțele date, HCl, Cl_2 și CCl_4, se presupune că formează solide moleculare (nu conțin capacități de legătură nefolosite și au energii de ionizare similare); cealaltă substanță, NaCl, este de presupus că formează un solid ionic (diferență mare a energiilor de ionizare). Forțele coulombiene menținînd un solid ionic sînt puternice și deci trebuie să ne așteptăm ca NaCl să aibă o temperatură de topire ridicată.

Forțele van der Waals care mențin laolaltă solidele moleculare sînt slabe. Dintre cele trei substanțe, CCl_4, datorită suprafeței sale mari și complexe, va avea cea mai ridicată temperatură de topire. Mărimea moleculei de Cl_2 depășește pe cea a HCl și pe această bază temperatura sa de topire va fi mai mare. Posibilitatea de formare a legăturilor de hidrogen între moleculele de HCl acționează în sens contrar, făcînd ca prezicerea certă să fie dificilă. Temperaturile de topire măsurate sînt: HCl, —114°C; Cl_2, —101°C; CCl_4, —22,8°C; NaCl, 801°C.

Problema 20

Identificați toate tipurile de legături care credeți că se găsesc în fiecare din următoarele cristale:

(a) argon
(b) apă
(c) metan
(d) monoxid de carbon
(e) Si
(f) Al
(g) $CaCl_2$
(h) $KClO_3$
(i) NaCl
(j) HCN

Răspuns

v = van der Waals
c = covalentă
i = ionică
h = legătură de hidrogen
m = metalică

(a) v
(b) c în cadrul moleculei; v, h între molecule
(c) c în cadrul moleculei; v între molecule
(d) c în cadrul moleculei; v între molecule
(e) c
(f) m
(g) i
(h) i, c în ionul ClO_3^-
(i) i
(j) c în cadrul moleculei; v, h între molecule

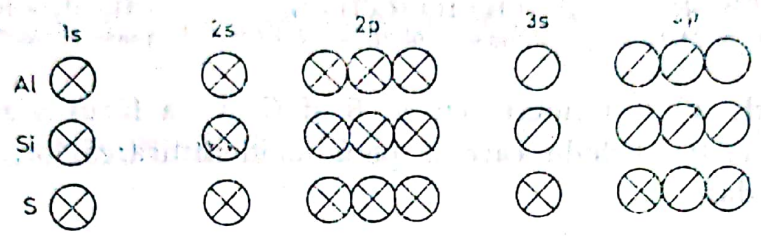
Scanned with OKEN Scanner

Problema 21

Aluminiul, siliciul şi sulful sînt elemente apropiate în aceeaşi perioadă a Tabelului Periodic şi totuşi conductibilităţile lor electrice sînt mult diferite. Aluminiul este un metal; siliciul are o conductibilitate mult mai mică şi este numit un semiconductor; sulful are o conductibilitate atît de mică încît este numit un izolator. Explicaţi aceste diferenţe pe baza populării orbitalilor de valenţă.

Răspuns

Această comparaţie arată importanţa completării orbitalilor în determinarea proprietăţilor de conductibilitate. Completarea orbitalilor este următoarea:



Aluminiul este singurul dintre aceste elemente care conţine mai mulţi orbitali de valenţă decît electroni de valenţă, deci este singurul metal dintre cele trei elemente. Siliciul, care are patru orbitali de valenţă şi patru electroni de valenţă, poate forma o reţea tridimensională, ceea ce are ca rezultat că fiecare atom poate căpăta un aranjament de gaz rar cuplînd perechi de electroni cu atomii învecinaţi. În aceste condiţii de legătură, conductibilitatea este mică. Sulful, care are şase electroni de valenţă şi patru orbitali de valenţă, îşi poate completa orbitalii formînd o moleculă. Prin urmare, interacţiunile care menţin cristalul de sulf sînt foarte slabe, de tip van der Waals. În aceste condiţii, conductibilitatea este aproape neglijabilă şi deci o substanţă de tipul sulfului poate fi folosită ca izolator.

Problema 22

Să considerăm următoarele substanţe în stare solidă: sodiu, germaniu, metan, neon, clorură de potasiu, apă. Care dintre ele poate constitui un exemplu pentru:

(a) un solid menţinut prin forţe van der Waals, care se topeşte mult sub temperatura camerei;
(b) un solid cu o capacitate mare de conductibilitate electrică, care se topeşte în jur de 100°C;
(c) un solid cu reţea covalentă, cu temperatură de topire ridicată, avînd atomi legaţi covalent;
(d) un solid neconductor, care devine un bun conductor prin încălzire;
(e) o substanţă în care legătura de hidrogen este pronunţată?

Răspuns

(a) neon, metan
(b) sodiu

Scanned with OKEN Scanner

(c) germaniu
(d) KCl
(e) H_2O

Problema 23

Există trei sticle pe un stativ fiecare din ele conținînd un lichid incolor. Etichetele s-au desprins de pe sticle. Ele conțineau următoarele indicații:

Eticheta nr. 1	Eticheta nr. 2	Eticheta nr. 3
n-butanol $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ masa molară = 74,12 g	*n*-pentan $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ masa molară = 72,15 g	dietil eter $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ masa molară = 74,12 g

Cele trei sticle au fost notate cu *A*, *B* și *C* și s-a făcut o serie de determinări cu cele trei lichide care să permită identificarea lor. S-au obținut următoarele date:

	Temperatură de topire	Temperatură de fierbere	densitate	$\Delta H_{vaporizare}$	Solubilitatea în apă
Lichid *A*	−131,5°C	36,2°C	0,63 g/ml	85 cal/g	0,036 g/100 ml
Lichid *B*	−116	34,6	0,71	89,3	7,5
Lichid *C*	−89,2	117,7	0,81	141	7,9

Cărui lichid i se va atribui nr. 1, 2 și 3? Explicați pe ce vă bazați în atribuirea făcută.

Răspuns

Nr. 1 corespunde lichidului *C*, nr. 2 lui *A* și nr. 3 lui *B*.

Inițial, temperaturile de topire oferă o posibilitate limitată de diferențiere. Ele nu diferă suficient de mult. Deoarece temperatura de fierbere a substanței *C* este mult mai ridicată față de temperaturile de fierbere ale celorlalte două substanțe, apare posibilitatea unei anumite diferențieri. Cele trei molecule diferite conțin în general legături covalente și formează deci solide moleculare. Doar *n*-butanolul poate forma legături de hidrogen. Aceste legături fac dificilă separarea moleculelor unele de altele și ar putea explica temperatura de fierbere ridicată și valoarea mare $\Delta H_{vaporizare}$ a lui *C*. Formarea legăturii de hidrogen este de asemenea concordantă cu faptul că lichidul *C* are cea mai mare densitate (împachetarea cea mai compactă) și solubilitatea cea mai ridicată în apă. Lichidul *C* este așadar nr. 1.

Densitatea variază atît de puțin încît este cel mai bine folosită pentru confirmare și nu pentru a stabili concluziile.

De asemenea, și $\Delta H_{vaporizare}$ este cel mai bine folosit pentru confirmarea prezicerilor și nu pentru a le face.

Scanned with OKEN Scanner

Faptul că solubilitatea lui *A* este atît de mică față de celelalte lichide reprezintă o indicație utilă. *n*-Pentanul nu posedă nici una din caracteristicile manifestate de obicei de moleculele solubile în apă. El este nepolar, nu poate forma legături de hidrogen și este neionic. Acești factori sînt de asemenea în concordanță cu celelalte date: are cele mai mici valori ale temperaturii de topire, temperaturii de fierbere, $\Delta H_{\text{vaporizare}}$ și densității, datorită forțelor foarte slabe care există între moleculele învecinate. Lichidul *A* este probabil nr. 2.

Rămîne *B* pentru nr. 3. Eterul etilic este o molecrulă angulară (legătură p^2 la oxigen), care este polară. Aceasta ar explica o oarecare atracție slabă între molecule și, deci, temperatura joasă de topire. Temperatura joasă de fierbere și valoarea lui $\Delta H_{\text{vaporizare}}$ pot fi explicate presupunînd că energia cinetică la aceste temperaturi este suficientă pentru a rupe atracțiile slabe produse de moleculele polare. Solubilitatea mai ridicată în apă este concordantă cu faptul că moleculele de apă se pot atașa prin legături de hidrogen la oxigen, cît și cu natura polară a moleculei.

PROBLEME PROPUSE PENTRU TEST

Următoarele întrebări sînt propuse pentru o probă de control la care se permite folosirea Manualului. Ele sînt mai multe decît este necesar și de aceea trebuie efectuată o selecție.

Azotul este un gaz la temperaturi peste 77 K (—196°C). Este necesară o cantitate foarte mică de energie pentru a transforma azotul din stare solidă în lichid și apoi în gaz. Totuși, energiile cinetice corespunzătoare cîtorva mii de grade Kelvin nu pot provoca o descompunere apreciabilă a moleculelor de N_2.

1. Ce forțe acționează pentru a menține moleculele de N_2 în fază lichidă? Descrieți pe scurt natura acestor forțe.

Răspuns

Forțe van der Waals. Forțele van der Waals sînt forțe electrice determinate de interacțiunea dintre electronii unui atom și nucleul unui al doilea atom, însă care se manifestă la o distanță relativ mare, deoarece toți orbitalii de valență sînt completați.

2. Care este natura legăturii chimice dintre doi atomi de azot din molecula de N_2?

Răspuns

Legătura chimică într-o moleculă de N_2 este constituită din trei perechi de electroni între cei doi atomi de azot.

$$:N\vdots\vdots N:$$

Acest aranjament produce o legătură covalentă foarte puternică.

Scanned with OKEN Scanner

Întrebările 3—8 folosesc indicațiile de mai jos:

Substanța	Temperatura de topire (K)	Temperatura de fierbere (K)
(1) Heliu	3,3	4,1
(2) Clorură de sodiu	1073,4	1686
(3) Tetraclorură de carbon	250	349,8
(4) Dioxid de carbon	—	sublimează la 194,5
(5) Dioxid de siliciu	circa 2 000	circa 2500
(6) Diamant	circa 3 800	circa 4500
(7) Metan	89	111
(8) Apă	273	373

3. În care dintre substanțe, forța intermoleculară de atracție este determinată în principal de forțe van der Waals?

Răspuns: 1, 3, 4, 7

4. Care din substanțele de mai sus formează un solid molecular constituit din molecule polare?

Răspuns: 8

5. În care dintre substanțe se formează legături de hidrogen?

Răspuns: 8

6. Conform datelor indicate, în care dintre substanțele solide există cele mai slabe legături?

Răspuns: 1

7. Care dintre substanțele solide formează legături predominant ionice?

Răspuns: 2

8. Explicați diferențele între temperaturile de topire și temperaturile de fierbere ale dioxidului de carbon și dioxidului de siliciu pe baza tipurilor de legături implicate.

Răspuns

Temperatura de sublimare joasă a dioxidului de carbon indică prezența forțelor intermoleculare slabe van der Waals și a moleculelor mici. Carbonul din CO_2 își satisface capacitatea sa de legătură formînd două duble legături cu doi atomi de oxigen. Aceste molecule de CO_2 sînt apoi menținute laolaltă prin interacțiuni slabe van der Waals. Pe de altă parte, temperatura de topire și cea de fierbere ridicate ale dioxidului de siliciu indică prezența unor legături puternice. Acestea se produc, deoarece siliciul formează patru legături simple cu patru atomi de oxigen rezultînd un solid cu rețea covalentă.

9. În general, pe măsură ce numărul de electroni dintr-o moleculă crește, forțele van der Waals dintre molecule (cresc sau scad).

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns: Cresc.

10. Adăugarea de urme de alte elemente la metale, de exemplu, adăugarea de carbon la fier, face deseori ca aliajul care rezultă să fie mai dur și mai sfărîmicios? Explicați acest rezultat prin legăturile formate.

Răspuns

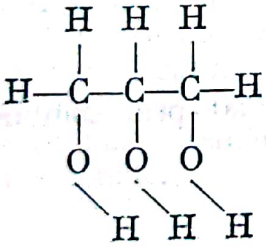
Legăturile metalice se formează cînd sînt disponibili mai mulți orbitali de legătură vacanți pentru electronii de valență. Aceasta permite electronilor de valență o libertate de mișcare între ionii pozitivi ai metalului. Adăugarea unui element avînd proprietatea de a forma legături mai dirijate (avînd orbitali de valență completați în mai mare măsură), consumă o parte din electronii care se mișcă liber, formînd legături de tip covalent, mai dirijate. Aceste legături dirijate conferă local un caracter de solid cu rețea covalentă, contribuind la duritate și casanță.

11. Explicați de ce aluminiul este bun conductor de căldură și electricitate, pe cînd siliciul pur nu este bun conductor.

Răspuns

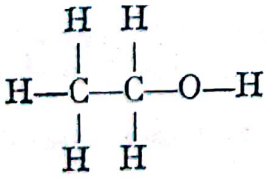
Aluminiul are trei electroni de valență și patru orbitali de valență. Deși legătura metalică care se formează în aluminiu este mai dirijată decît în unele alte metale care au disponibili și mai mulți orbitali de legătură vacanți, electronii sînt totuși relativ liberi de a se deplasa între ionii pozitivi de aluminiu. Siliciul are patru electroni de valență (ca și carbonul) și patru orbitali de valență. Aceasta constituie situația ideală pentru formarea de patru legături covalente orientate, care consumă toți electronii și orbitalii de valență disponibili. Neavînd electroni liberi, siliciul este un slab conductor de electricitate și căldură.

12. Glicerolul



sau $C_3H_5(OH)_3$

este mult mai vîscos decît alcoolul etilic



sau C_2H_5OH

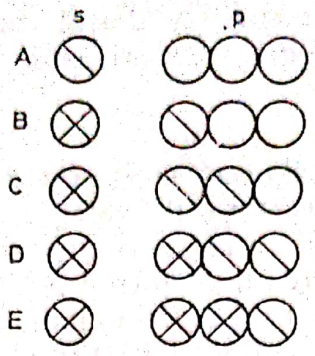
De ce?

Răspuns

Glicerolul avînd de trei ori mai multe grupe OH în moleculă poate forma mai multe legături de hidrogen per moleculă. Aceasta mărește atracția globală dintre toate moleculele și mărește, deci, rezistența la curgere.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a răspunde la întrebările 13—18 să considerăm următoarele reprezentări de orbitali:



Notă: O parte din aceste întrebări (15—18) au fost incluse în testul propus pentru Capitolul 10.

13. Care din elementele date se poate presupune că formează legături metalice?

Răspuns: *A* și *B* (în afară de cazul în care *B* este bor).

14. Care element ar forma un solid cu rețea covalentă?

Răspuns: *C* (și *B* dacă este bor).

15. Care element ar putea forma o legătură covalentă cu atomi similari în stare solidă?

Răspuns: *C*, *D* și *E*.

16. Ce combinații de cîte două din elementele menționate ar putea forma solide ionice?

Răspuns: *AE*, A_2D și posibil A_2D_2, peroxizi.

17. Scrieți formula empirică a unui compus format prin combinarea lui *C* și *D*.

Răspuns: CD_2

18. Scrieți formula empirică a unui compus format prin combinarea lui *D* și *E*.

Răspuns: DE_2.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 18

CHIMIA COMPUȘILOR CARBONULUI

SCOP ȘI METODICĂ

Trebuie foarte clar lămurit că principiile chimice care guvernează comportarea compușilor organici nu sînt în nici un caz unice și aparte; nu avem de a face cu un nou „tip" de chimie. Clasificarea chimiei organice ca un domeniu definit de studiu este, în primul rînd, o convenție, deoarece numărul de compuși organici este enorm și deoarece comportările lor tipice diferă de ceea ce întîlnim în mod obișnuit la compușii neorganici, a căror chimie se ocupă mai mult cu substanțe ionice, decît cu molecule covalente, neionizate. Problema este de a demonstra aplicabilitatea principiilor chimice care au fost studiate. Aceasta este ideea de bază din cele patru capitole care au mai rămas.

Versatilitatea deosebită a carbonului de a-și folosi cei patru orbitali de valență pentru formarea de compuși este explicată îmbinînd ideea fundamentală a importanței structurii cu noțiunea de izomerie corespunzătoare. Posibilitățile tridimensionale de formare a legăturilor manifestate de un atom tetravalent pot da naștere la o mare complexitate structurală.

Aspectele pur descriptive ale chimiei organice (utilizarea esterilor ca arome și parfumuri, structurile polimerilor uzuali, structurile compușilor complecși de tipul medicamentelor, coloranților etc.) vor fi reduse la minimum. Biochimia va fi discutată foarte pe scurt.

Acest capitol despre chimia compușilor carbonului urmărește în principal trei scopuri: (1) de a arăta importanța aranjamentului structural al atomilor din care sînt constituiți compușii; (2) de a introduce chimia ruperii și formării de legături la compuși în care legăturile au o natură strict covalentă; și (3) de a arăta cît de mulți compuși individuali pot fi grupați în clase pe baza asemănărilor de comportare determinate de prezența grupelor funcționale.

REZUMAT

În primul rînd se discută sursele de compuși organici (18-1).

Se descriu hidrocarburile, atît cele saturate, cît și cele cu legături multiple (18-2).

Urmează oxidarea hidrocarburilor la alcooli, cetone, aldehide și acizi (18-3).

Aminele (18-4) și formarea esterilor și amidelor (1805) ilustrează unele reacții organice.

Benzenul (18-6) și alți compuși aromatici (18-7) prezintă molecule mai complexe.

Se folosesc polimerii de adiție și de condensare (18-8) pentru introducerea în acest domeniu important. Paragraful despre nylon (18-9) furnizează detalii despre un polimer bine cunoscut.

Scanned with OKEN Scanner

Paragraful 18-10, zaharuri, face trecerea de la chimia organică la biochimie. Se menționează și dizaharidele (18-11).

Polimerii biologici (18-12) cuprind principalele materiale structurale ale plantelor și animalelor — celuloza și proteinele.

Enzimele ilustrează legătura între ceea ce a învățat elevul și chimia organismelor vii (18-13).

Paragraful 18-14 dezvăluie o parte din producerea de energie de către organisme.

NOȚIUNI NOI

1. Utilizarea grupelor *funcționale* pentru a descrie un tip general de comportare.
2. Reacția de substituție (sau de înlocuire). Formarea unei legături noi în timp ce se rupe o legătură veche.
3. Chimia din organismul uman nu diferă în esență de cea dintr-o eprubetă.
4. Aranjamentele specifice din polimeri au un efect marcant asupra proprietăților lor.
5. Sistemele de reacție ciclice sînt preponderente în sistemele vii.

PROGRAM ȘI MATERIALE AJUTĂTOARE

Timp sugerat — 10 zile

Paragraful din text	Tema și alte lucrări	Exerciții	Probleme		
			Ușoare	Medii	Grele
18-1	Sursele de compuși ai carbonului				
18-2	Hidrocarburile și reacțiile lor	1–3	1, 2		3
18-3	Oxidarea compușilor organici	4, 5	4, 9	5, 6	7, 8
18-4	Amine (baze organice)		10	11	
18-5	Reacțiile acizilor	6	12–15		16, 17
18-6	Benzenul și derivații săi			18	
18-7	Benzenul și compușii aromatici				19
18-8	Polimeri			20	
	Exp. 39. Unele reacții ale hidrocarburilor și alcoolilor				
18-9	Nylonul, o amidă polimeră			21–23	24
18-10	Zaharurile, compuși biologici simpli	7–9			
18-11	Dizaharide				
18-12	Unii polimeri biologici: amidon, celuloză și proteine	10		25	
18-13	Enzime				
18-14	Sursele de energie în natură				

Exp. 40. Prepararea esterilor poate fi făcută oricînd după experiența 39.

TRATARE

18–1. Sursele de compuși ai carbonului

Acest paragraf servește la stabilirea gradului de diversitate a substanțelor conținînd carbon. Nu se discută diversele moduri în care se obțin acești compuși din cărbune și uleiuri. Se dau totuși unele explicații pentru numărul

Scanned with OKEN Scanner

mare de compuși ai carbonului. În paragraful *Discutarea principiilor de bază*, p. 567, se reia problema inversă: „De ce alte elemente *nu* formează și mai mulți compuși?"

18–2. Hidrocarburile și reacțiile lor

Această clasă de compuși are o importanță minoră, deoarece hidrocarburile saturate participă, într-un anumit sens, în relativ puține reacții. Pe de altă parte, deoarece petrolul este un amestec complex de hidrocarburi saturate, ele sînt foarte importante ca punct de plecare pentru o varietate de materiale. În paragraful *Discutarea principiilor de bază* se arată cum se formează unele din aceste materiale.

Compușii nesaturați ai carbonului conțin legăturile multiple carbon-carbon descrise în Capitolul 10 (p. 198). Folosiți această ocazie pentru a demonstra aplicabilitatea principiilor studiate anterior la chimia carbonului. Compușii cu duble legături se numesc alchene și denumirile lor au terminația -enă. Compușii cu triple legături sînt alchinele (acetilenă este o denumire nesistematică).

Se explică logica utilizării grupelor funcționale și a folosirii notației -R pentru părțile nereactive ale moleculei. Insistați în primul rînd asupra simplificării mari bazate pe observația că substanțe asemănătoare, de exemplu alcoolii, se comportă în mod similar.

Dacă vreți să introduceți nomenclatura chimiei organice, acesta este paragraful unde puteți să începeți discutarea acestei probleme. Nu se recomandă însă acest lucru pentru cursurile obișnuite de un an.

18–3. Oxidarea compușilor organici

Cea mai înaltă stare de oxidare a unui atom de carbon este CO_2. Cea mai joasă stare de reducere a unui atom de carbon este metanul, CH_4. Între aceste limite mai există încă alte trei stări de oxidare și se poate efectua întreaga serie de reacții pentru a forma compușii arătați în următoarele ecuații:

$$CH_4 + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons CH_3OH$$

metanol

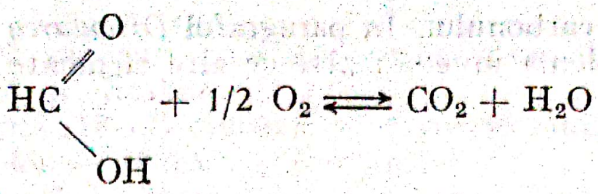
$$CH_3OH + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons H-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-H + H_2O$$

formaldehidă

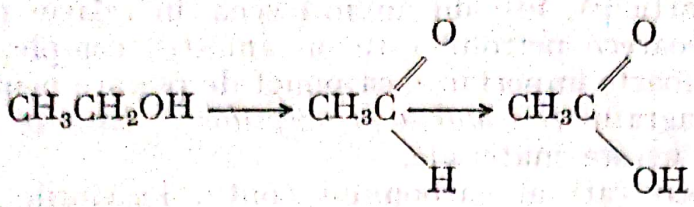
$$HC(=O)-H + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons HC(=O)-OH$$

acid formic

Scanned with OKEN Scanner

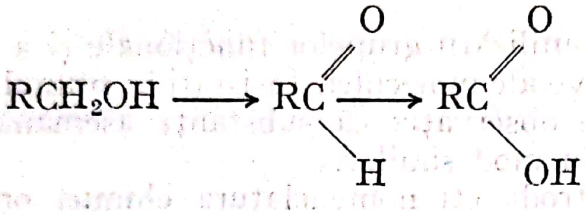


Oxidarea omologilor superiori. Exact în același mod ca și metanolul, și etanolul poate fi oxidat la o aldehidă, și aceasta, la rîndul său, la un acid.



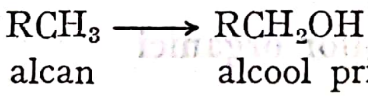
acetaldehidă acid acetic

Alcoolii primari omologi pot fi oxidați în același mod:



alcool primar aldehidă acid

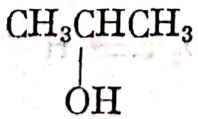
Prima etapă din aceste serii, începînd cu alcanul, se poate scrie:



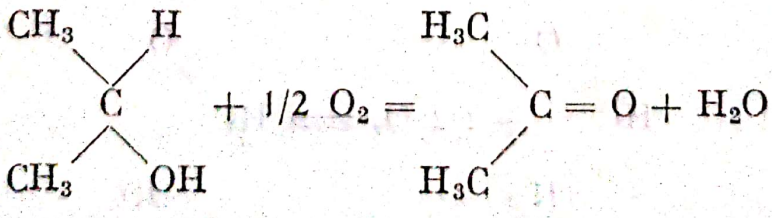
alcan alcool primar

însă acest proces nu poate fi efectuat cu randamente bune într-un singur produs; se formează amestecuri de produși de oxidare. Pe de altă parte, oxidarea metanului la metanol este un proces realizabil practic.

Alte tipuri de oxidări. Unul din avantajele scrierii ecuațiilor într-o formă parțială, arătată mai înainte pentru formaldehidă, este că ne permite să facem preziceri raționale asupra modului în care se vor comporta compușii înrudiți. De exemplu, care ar fi primul produs de oxidare (adică un transfer de doi electroni) al 2-propanolului?

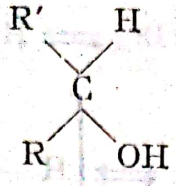


Vom scrie



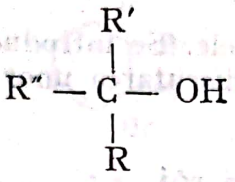
2-propanol acetonă (o cetonă)

Alcoolii secundari, un asemenea exemplu fiind 2-propanolul, au structura generală



în care R și R′ sînt grupe alchil (metil, etil, propil etc.). Acești alcooli se oxidează la *cetone*.

Trebuie arătat elevilor că există și o a treia clasă de alcooli — alcoolii terțiari — în care gruparea C—OH comportă trei grupe alchil:

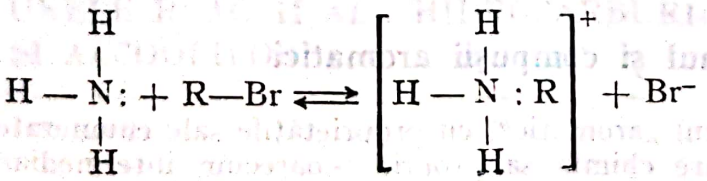


Ei pot fi oxidați doar cu reactivi foarte energici, formîndu-se fragmente mai mici (conținînd mai puțini atomi de carbon). Acesta este un subiect care nu poate fi discutat pe larg în timpul disponibil și va fi cercetat ulterior, doar de acei elevi care doresc să consulte manuale de chimie organică.

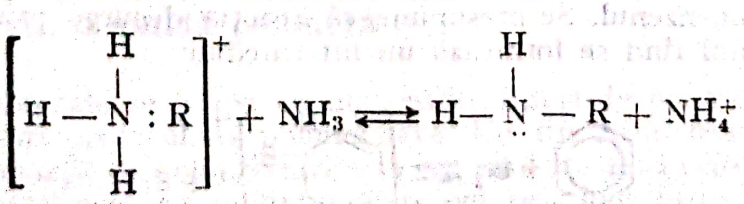
18—4. Amine (baze organice)

Aminele sînt bazele organice tipice. Ca baze, ele au aproximativ aceeași tărie ca amoniacul. (*Notă*: Pare rațional să ne așteptăm ca în RNH_2 tăria aminei ca bază — adică constanta sa de disociere — să varieze după natura lui R. Acest lucru este adevărat, însă o discuție detaliată privind relația dintre tăria bazei și structura grupei R ar ieși din cadrul acestui curs).

Formarea unei amine prin reacția amoniacului cu o halogenură de alchil (folosind aici ca exemplu o bromură de alchil) are loc după următoarea ecuație:

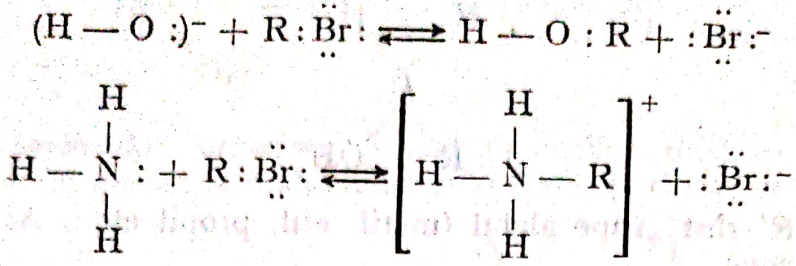


În prezența unui mare exces de amoniac, simplul schimb de proton între RNH_3^+ și NH_3 în cadrul echilibrului acid-bază



va duce la formarea aminei libere, RNH_2.

Se va insista în mod special asupra asemănării dintre reacția amoniacului cu o halogenură de alchil și reacția unei halogenuri de alchil cu ionul hidroxil:



18–5. Reacțiile acizilor

Se discută esterii și amidele. Se introduc aceste două tipuri de grupe funcționale pentru a permite discutarea unor clase importante de polimeri.

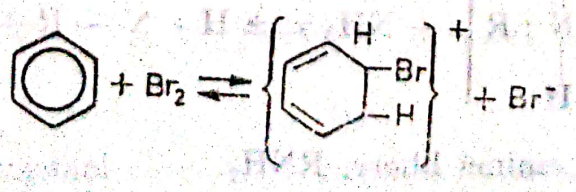
18–6. Benzenul și derivații săi

Un lucru important care trebuie fixat în mintea elevului este *ceea ce reprezintă structura benzenului*. Nu avem o reprezentare satisfăcătoare a benzenului, dar îi cunoaștem proprietățile. Analiza și masa molară ne spun că benzenul are formula C_6H_6. Difracția cu raze X și difracția electronică ne spun că cei șase carboni se găsesc într-un ciclu plan cu o formă hexagonală regulată. Toate legăturile carbon-carbon au aceeași lungime, iar toate legăturile C—H sînt la fel.

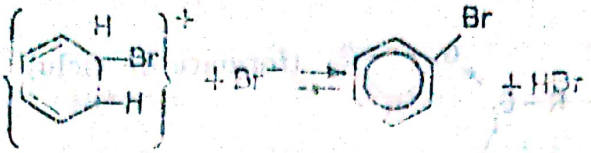
Simbolul folosit, , este o reprezentare modernă, bazată pe teoria orbitalilor moleculari a benzenului. Reprezentarea este general acceptată pentru moleculele aromatice simple și folosită în majoritatea literaturii chimice. Dacă extindeți discuția din paragraful 10-5 incluzînd întrrepătunderea orbitalilor *pi*, simbolul nu va mai pune probleme. Dacă nu, prezentați-l doar ca pe un mijloc de a reprezenta faptele enumerate în paragraful 18-6.

18–7. Benzenul și compușii aromatici

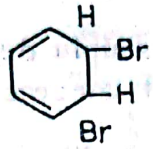
Aranjamentul „aromatic", cu proprietățile sale enumerate în paragraful precedent, își are chimia sa proprie — oarecum intermediară între hidrocarburile saturate și cele nesaturate. Reacția de substituție cu Br_2 este un exemplu bun. Etena adiționează Br_2 formînd 1,2-dibromoetan. Etanul nu reacționează. Benzenul își „substituie" un atom de H cu un atom de Br, formînd bromobenzenul. Se presupune că reacția decurge prin următoarele etape. În primul rînd se formează un intermediar



care pierde apoi protonul (de la același atom de carbon unde s-a atașat Br) formînd

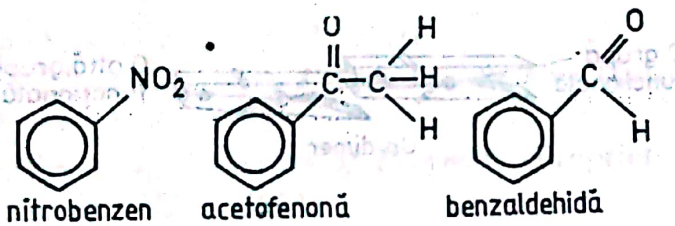


Marea stabilitate a inelului benzenic, cu cei șase electroni ai săi dispuși uniform, explică aceste rezultate. Refacerea structurii aromatice arătată în ultima ecuație este puternic exotermă; bromobenzenul este mult mai stabil decît celălalt produs final care s-ar forma prin adiția celui de al doilea atom de brom.



1,2-dibromo-3,5-ciclohexadiena

Reacția de substituție aromatică produce un număr enorm de derivați ai benzenului, printre care menționăm următorii compuși:



Modificînd grupele funcționale introduse, se poate forma o mulțime de compuși. Totuși, aceste reacții depășesc cadrul timpului disponibil și scopul pe care ni l-am propus.

Urmează

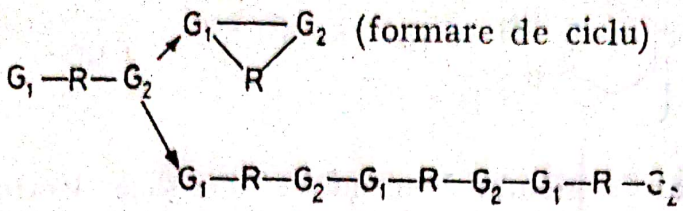
Experiența 39 UNELE REACȚII ALE HIDROCARBURILOR ȘI ALCOOLILOR

18–8. Polimeri

18–9. Nylonul, o amidă polimeră

Aceste paragrafe se ocupă cu mai multe tipuri de polimeri. Important este de a lămuri procesul de polimerizare. Un tip de moleculă care poate lua parte la o reacție de polimerizare este cea care are două centre (sau grupe) reactive în cadrul aceleiași molecule, care pot reacționa între ele. Să notăm

cele două grupe funcționale G_1 și G_2 și compusul inițial (monomerul) cu $G_1—R—G_2$. Apar deci două posibilități:



Deși interesantă, formarea ciclului nu duce la polimeri și, deci, nu va fi discutată.

Puteți folosi următorul mod simplu de a explica polimerizarea. Priviți Figura 18-1. Aveți la îndemînă opt sau zece cîrlige de rufe, toate la fel. Pre-

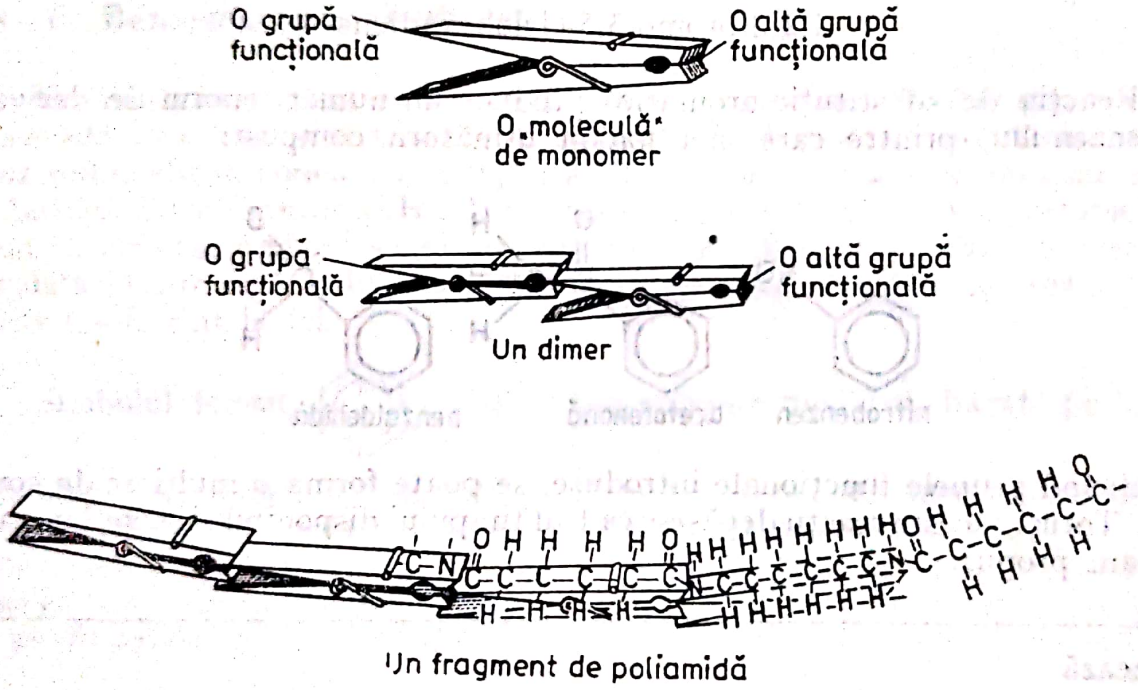


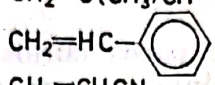
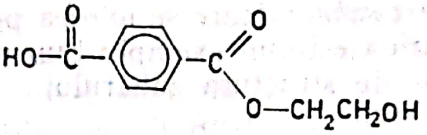
Fig. 18-1. O reprezentare simplă a polimerizării

zentați-le ca o moleculă cu două grupe funcționale (cleștele fiind una din grupele funcționale, iar una din cozile cîrligului fiind cealaltă grupă). Acesta este un monomer. Arătați „formularea unui dimer" și comparați structura sa cu aceea a monomerului. Dimerul continuă să aibă aceleași două grupe disponibile pentru reacție. Continuați apoi formarea „catenei", așa cum se vede în figură. În fine, corelați acest model cu o anumită reacție și scrieți formulele pe tablă.

În continuare, scoateți în evidență că diferitele clase de polimeri rezultă prin modificarea grupelor funcționale, formînd poliamide, polietenă etc. Variațiile în cadrul fiecărei clase de polimeri sînt rezultatul modificărilor în

Scanned with OKEN Scanner

restul (nefuncțional) al monomerului. O idee generală despre compoziția multor polimeri se poate căpăta din tabelul următor:

Denumirea comercială	Monomer	Formula	Temperatura de topire, °C
Polietenă	etenă	$CH_2=CH_2$	110
Saran	clorură de vinil	$CH_2=CHCl$	variabilă
	clorură de viniliden	$CH_2=CCl_2$	—
Teflon	tetrafluoroetenă	$CF_2=CF_2$	350
Viton	hexafluoropropenă	$CF_2=CFCF_3$	—
Neopren	cloropren	$CH_2=C(Cl)CH=CH_2$	—
cauciuc natural	izopren	$CH_2=C(CH_3)CH=CH_2$	28
Styrofoam	stiren		~200
Orlon (Melana)	acrilonitril	$CH_2=CHCN$	>200
Dacron, Mylar (Teron)			260

Vă mai recomandăm și următoarele cărți:

J. K. Stille, *Introduction to Polymer Chemistry* (Introducere în chimia polimerilor), Wiley, N.Y., 1962.

F. Bueche, *Physical Properties of Polymers* (Proprietățile fizice ale polimerilor), Interscience, N.Y., 1962.

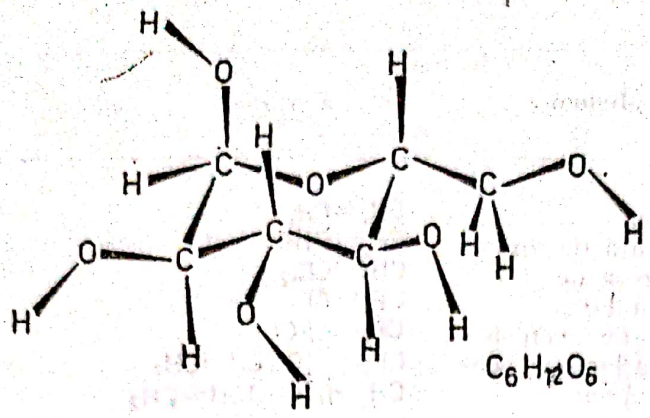
18—10. Zaharurile, compuși biologici simpli

8—11. Dizaharide

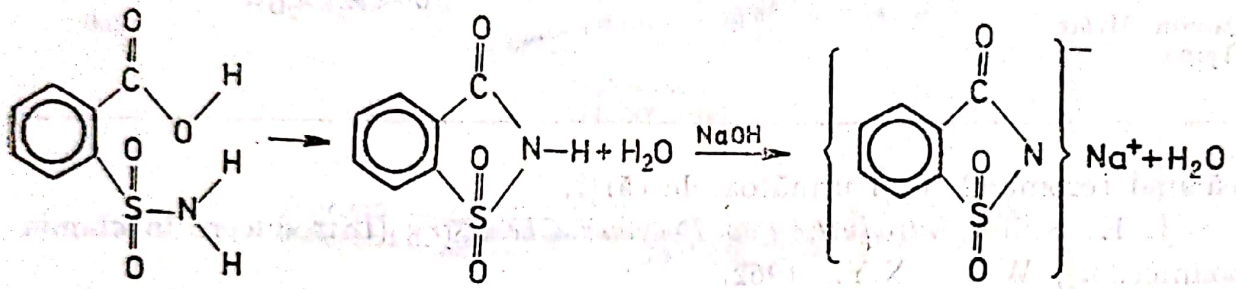
Veți observa că formula structurală dată în **Manual pentru** catena glucozei nu scoate în evidență carbonii asimetrici. Această proprietate constituie un domeniu separat al chimiei și nu este necesară tratarea acestei probleme în această etapă, pentru un începător. Un observator atent poate vedea în forma ciclică așezarea unor grupe OH deasupra ciclului și a altora dedesubtul ciclului. Unor asemenea elevi li se poate explica existența diverșilor izomeri rezultați prin aranjamente diferite. Elevii nu vor cîștiga prea multe dintr-o discuție a luminii polarizate deoarece probabil că încă nu au studiat prea mult nici lumina obișnuită.

Structura ciclului nu furnizează toate detaliile. În realitate glucoza are o configurație „scaun" (vezi mai departe) și nu configurația plană folosită

în cadrul capitolului. De asemenea utilizarea formulei mai complicate de mai jos este nejustificată.

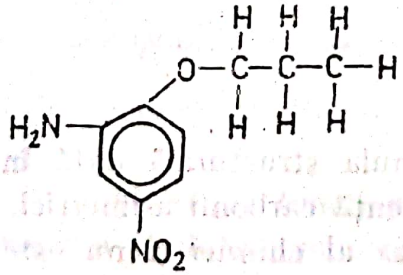


Cuvîntul *zaharidă* poate părea curios, dar majoritatea elevilor cunosc zaharina și utilizarea sa ca înlocuitor al zahărului. Denumirea provine din cuvîntul sanscrit *sakhara* care se folosea pentru zahăr și era foarte răspîndit în India. Zaharina este un exemplu bun pentru a arăta că gustul dulce nu este legat doar de structura zahărului.



acid *o*-sulfonamido-benzoic — zaharină — zaharină solubilă (forma comestibilă folosită)

Observați că zaharina este o amidă „internă" — adică o grupă amină combinată cu o grupă acid în cadrul aceleiași molecule. Acest produs este de circa 500 ori mai dulce ca zaharoza. O altă substanță și mai dulce (de 4000 ori față de zaharoză) este *n*-propoxi-2-amino-4-nitrobenzenul:



18—12. Unii polimeri biologici: amidon, celuloză și proteine

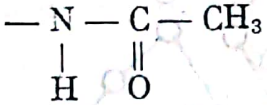
Aceste substanțe, amidonul și celuloza, sînt date mai ales ca exemple de polizaharide și pentru a stabili utilizarea lor arătînd importanța structurii. Este mai bine să nu se intre în prea multe amănunte despre chimia lor (de exemplu, fabricarea mătăsii este prea complicată).

Porțiunea solubilă din amidonul natural se numește amiloză (masa molară = 10 000—50 000) și constituie 10—20% din amidon. Fracția mai

puţin solubilă este amilopectina. Ea este mult mai voluminoasă decît partea solubilă (masa molară ≈ 50 000—100 000). Ramificarea este pusă în evidenţă prin reacţii care au loc doar cu unităţile de glucoză care se găsesc la capătul catenei. Un „capăt" de glucoză se întîlneşte la 25—30 unităţi de glucoză. Deoarece amilopectina este constituită din circa 500 asemenea unităţi, trebuie să existe ramificarea. Polimerul de amiloză este arătat în Manual, p. 398. Amilopectina este formată din acelaşi monomer, dar ramificarea se produce la unul din carbonii care nu fac parte din ciclu.

Polimerul de celuloză este, de asemenea, prezentat în Manual la p. 398. Dovezile uzuale sugerează că este un polimer perfect liniar (masa molară = 300.000—500.000). Celuloza se găseşte în lemn, bumbac, in, cînepă şi iută. Determinarea masei molare a unui polimer este foarte dificilă. Ca rezultat, valorile publicate sînt deseori indicate ca intervale şi nu prin cifre exacte. Datorită masei molare mari şi a solubilităţii moderate, determinările temperaturilor de congelare au o importanţă limitată. De exemplu, un gram de polimer, avînd o masă molară 100 000, dizolvat în 100 grame benzen va micşora temperatura de congelare cu numai 5×10^{-4} °C. Măsurarea presiunii osmotice este mult mai utilă. Prezenţa unui solvit micşorează presiunea de vapori a unei soluţii faţă de cea a solventului pur. Dacă soluţia şi solventul sînt separaţi printr-o membrană care să nu fie permeabilă pentru solvit, atunci, la echilibru, va exista un decalaj hidrostatic în partea soluţiei.

Carapacea dură a crustaceelor (crevete, homari) şi a unor insecte (gîndaci) este constituită dintr-o polizaharidă numită chitină (întărită cu $CaCO_3$) Chitina are o structură asemănătoare cu amidonul şi celuloza, cu excepţia că în fiecare moleculă de glucoză, o grupă -OH a fost înlocuită cu o grupă amidă:



Printre alte polizaharide naturale mai este pectina din fructele şi răşinile copacilor. Şi alte zaharuri, în afară de glucoză, polimerizează. Zaharurile cu cinci atomi (pentozele) formează hemiceluloza care constituie o parte din pereţii celulelor din plante.

Proteinele sînt prima clasă de compuşi a căror structură a fost explicată pe baza formei moleculare elicoidale. Structura a fost foarte bine confirmată prin analiza cu raze X a proteinelor naturale şi a poliamidelor sintetice similare. Aceeaşi idee a fot aplicată şi la acizii nucleici. Din păcate ei au o structură de elice dublă complexă care depăşeşte posibilităţile noastre de a discuta asemenea probleme în cadrul acestui curs. Vezi referinţele indicate în *Materialul suplimentar.*

Legăturile de hidrogen sînt foarte importante pentru explicarea proprietăţilor poliamidelor (cît şi a polizaharidelor, deşi acest lucru nu a fost arătat la locul respectiv). Comentariile anterioare (p. 282) asupra efectului legăturilor de hidrogen asupra proprietăţilor moleculare se aplică şi la aceste substanţe polimere mai complexe, dar sînt mult mai dificil de explicat.

18—13. Enzime

Acest paragraf se ocupă cu importanţa unor anumite părţi din moleculele mari. Întreaga teorie „cheie şi broască" a acţiunii enzimelor impune existenţa unor anumite suprafeţe pe care molecula de substrat să se aşeze

foarte bine. Această teorie explică multe din faptele observate. Pînă nu de mult nu s-au putut face prea multe în acest domeniu, deoarece structura enzimelor nu era cunoscută, însă această stare de lucruri s-a schimbat.

Toate enzimele sînt proteine, iar structurile lor sînt parțial asemănătoare cu acelea arătate în Manual, Figura 18-9. O singură moleculă poate avea mai multe elice legate între ele. Se consideră că aceste elice sînt legate unele de altele prin punți covalente —S—S— sau disulfurice.

Lizozima a fost prima enzimă a cărei structură a fost determinată. Figura 18-2 arată catena peptidică principală. Fiecare cerculeț reprezintă

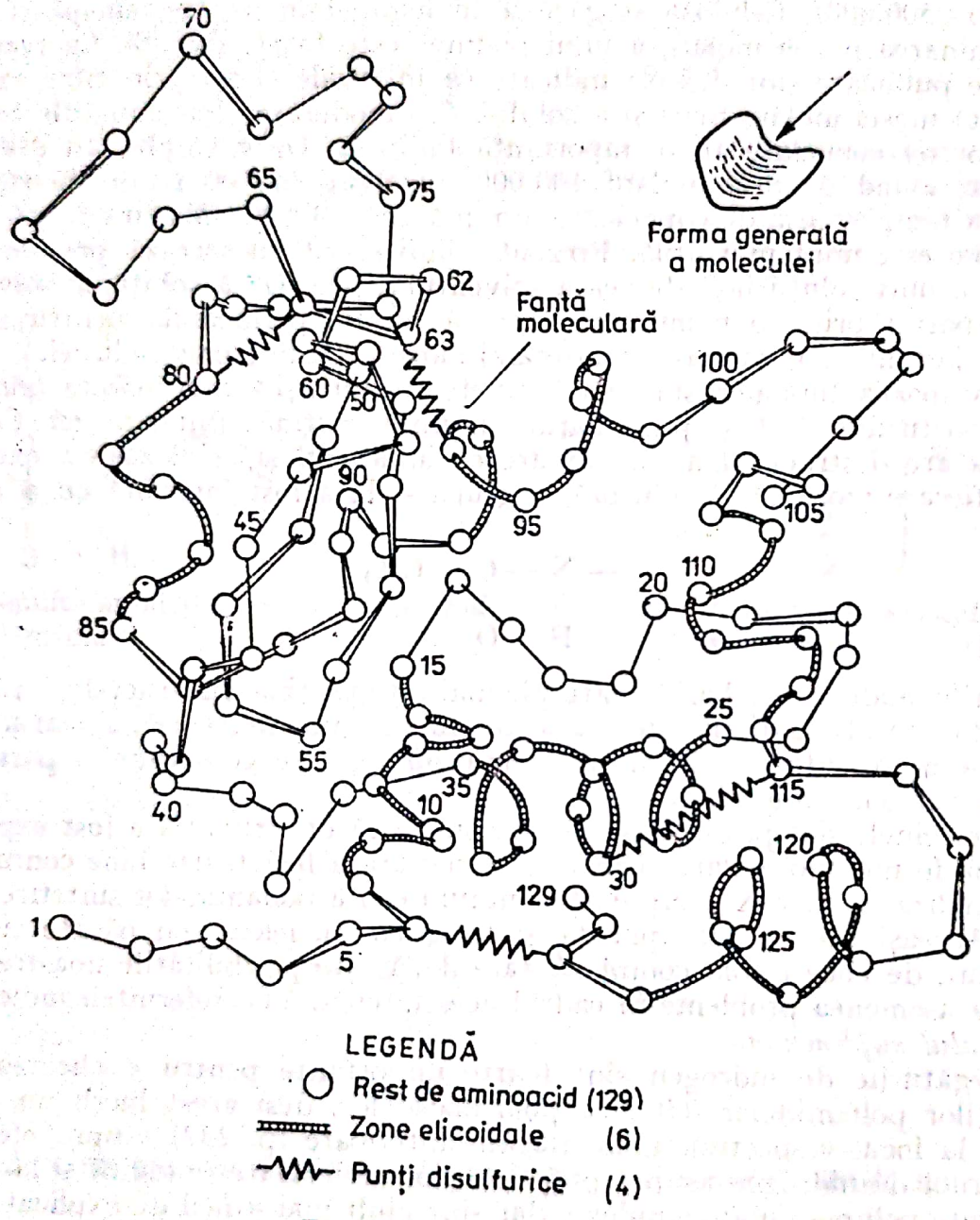


Fig. 18-2. Structura lizozimei

unul din cele 129 resturi de aminoacizi. Legăturile îngroșate indică porțiunile cu formă elicoidală.

O altă enzimă, chimotripsina, este studiată în prezent prin raze X. Această enzimă se formează din precursori produși în pancreas și ajută la digestia proteinelor. Ea catalizează scindarea lanțului poliamidic.

Scanned with OKEN Scanner

18—14. Sursele de energie în natură

Acest paragraf discută singurul exemplu de proces ciclic pe care îl prezentăm. (Exemplul este o versiune simplificată a ciclului lui Krebs). Cuvîntul ciclic nu este o denumire foarte corectă, deoarece implică o succesiune de etape. În realitate se produce un set de reacţii concurente care au loc continuu, deoarece unii dintre produşi sînt eliminaţi (H_2O şi CO_2).

Se ştie că reacţiile reprezentate în ciclu sînt mult mai complexe decît modul în care au fost ele formulate aici. Se cunosc cel puţin 18 etape implicînd 13 enzime. Versiunea simplificată este însă utilă pentru scopul pe care ni l-am propus. Elevul îşi va da seama că aceste reacţii nu contravin legii conservării energiei. Unele reacţii servesc la stocarea de energie, care este degajată în alte reacţii. Nu există creare de energie de către plante.

Urmează
Experienţa 40 PREPARAREA ESTERILOR
poate fi efectuată oricînd după Experienţa 39

MATERIAL SUPLIMENTAR

Articole

I. Raw, „Enzimele — modul în care acţionează ele", *Chemistry*, iunie 1967, p. 9. Vezi şi p. 21.

Cărţi

The Cell (Celula) Life Science Library, Silver Burdett Co., 1964. Paginile 69—74 conţin ilustraţii excelente ale elicei ADN-ului şi rolul său în sinteza proteinelor.

DISCUTAREA PRINCIPIILOR DE BAZĂ

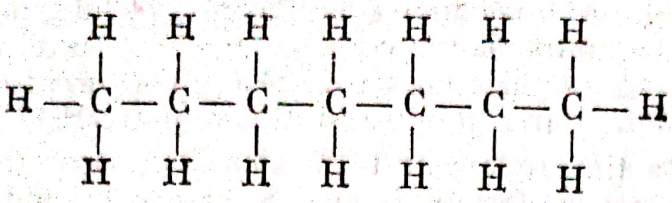
Nu are sens să vă aşteptaţi la ceva de tipul „tratare completă" în acest capitol. Demonstraţi că nu sînt necesare principii noi pentru chimia organică. Trebuie să căutaţi ca elevul să înveţe ce date sînt necesare pentru a ajunge la structura unui compus molecular şi să înveţe noţiunea de integritate a scheletului de atomi. Ne putem aştepta, de asemenea, să înţeleagă cîteva reacţii ale grupelor funcţionale simple.

Numărul mare de compuşi ai carbonului

O întrebare care poate duce la o discuţie fructuoasă este: De ce există atîţia compuşi ai carbonului şi hidrogenului, pe cînd toate celelalte perechi de elemente luate la un loc aproape că nu formează tot atîţia compuşi? Răspunsul va trebui să cuprindă următoarele puncte principale. Ca rezultat al structurii sale electronice, carbonul formează patru legături echivalente prin care se leagă de alţi atomi. Aceştia pot fi alţi atomi de carbon, atomi

Scanned with OKEN Scanner

de hidrogen, atomi de oxigen, azot sau halogeni (și alte elemente, care sînt însă în afara scopului pe care ni l-am propus în discuție). Aceasta înseamnă nu numai că se pot forma catene lungi de atomi de carbon:

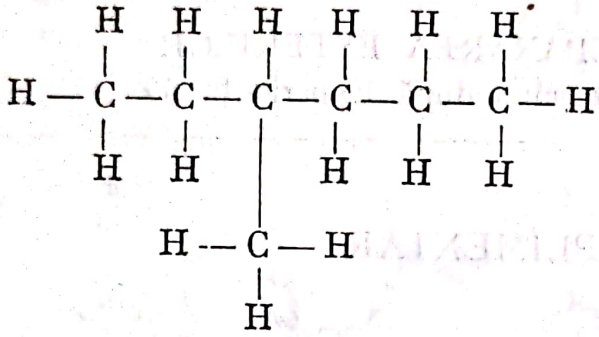


sau

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$$

heptan

ci se pot produce și ramificări:

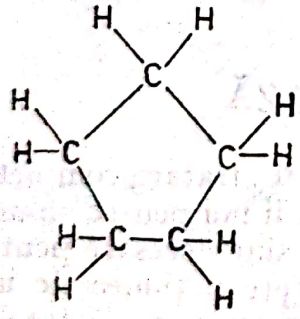


sau

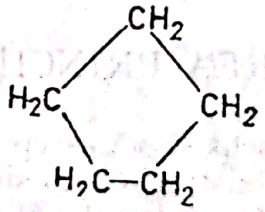
$$CH_3CH_2CH(CH_3)\ CH_2CH_2CH_3$$

3-metilhexan

și pot exista și inele de atomi de carbon:

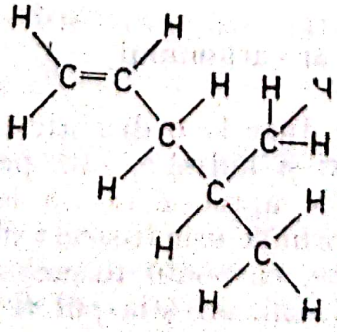


sau

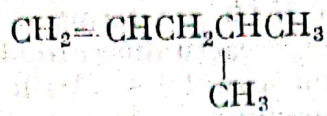


ciclopentan

În plus, în mulți compuși organici pot apărea și *duble legături*:



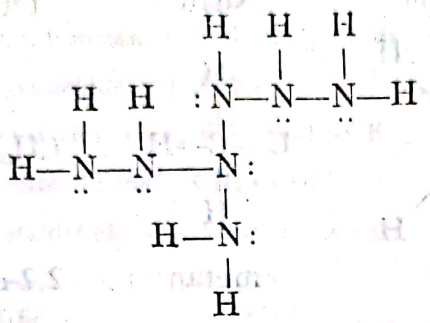
sau:



4-metil-1-pentenă

Remarcați că se discută numai molecule relativ mici. Reamintiți elevilor că molecule conținînd pînă la douăzeci de atomi de carbon sînt uzuale și că sînt multe altele și mai mari.

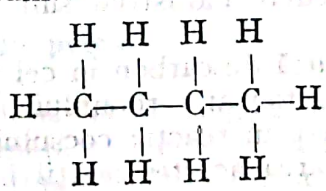
Plecînd de aici, puteți trece la o întrebare și mai dificilă: „De ce azotul nu formează catene lungi și catene ramificate de tipul:



sau, de ce siliciul nu formează compuși care să fie similari cu compușii carbonului?"

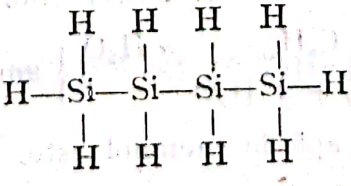
Răspunsurile la aceste întrebări raționale sînt dificile deoarece asemenea compuși *pot* exista, dar totuși nu există datorită instabilității lor mari. În compusul complex cu azot reprezentat mai sus, fiecare atom de azot conține o pereche neparticipantă de electroni (reprezentați prin puncte la fiecare atom de azot). Acestea sînt centrele de atac pentru reactanții cu afinitate pentru electroni (așa cum sînt acizii care pot furniza H^+) și, prin urmare, reacțiile care duc la ruperea unor asemenea catene au loc foarte ușor.

Pe de altă parte, în compușii cu catene lungi de atomi de carbon, fiecare atom de carbon și-a folosit toți electronii săi de valență în formarea legăturilor și are al doilea nivel energetic completat. Astfel, singurul mod de a reacționa al unui compus cum ar fi butanul,



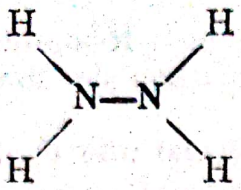
este ca mai întîi să se rupă una din legăturile C—C sau una din legăturile C—H. Acest lucru se poate produce și de fapt se și produce; însă, datorită energiei mari necesară pentru ruperea legăturilor C—C și C—H, aceste reacții au loc fie foarte lent, fie la temperaturi ridicate (ca la cracarea petrolului).

Atunci, de ce siliciul nu formează molecule stabile de forma:

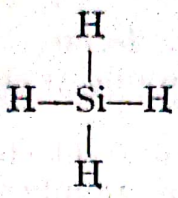


De fapt, siliciul formează asemenea compuși, dar ei sînt foarte instabili; siliciul (în perioada a treia) dispune de orbitali 3*d* și deși în SiH_4, de exemplu,

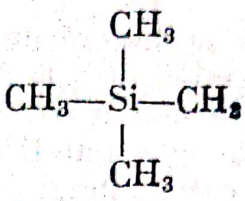
orbitalii 3*s* și 3*p* sînt total folosiți la formarea legăturii, reactanții care au electroni neparticipanți (ca H_2O) pot forma o a cincea legătură cu atomul de siliciu și pot, deci, provoca reacții din care să rezulte alți produși. Trebuie scos în evidență că în cazul azotului și al siliciului sînt cunoscuți analogii simpli ai compușilor carbonului:



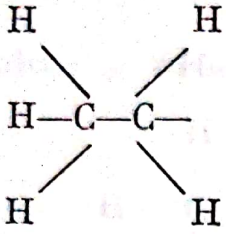
hidrazină



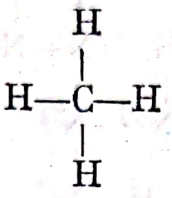
silan



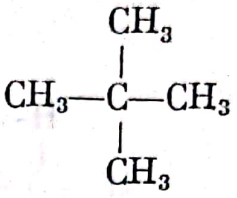
tetrametilsilan



etan



metan



2,2-dimetilpropan
sau neopentan

Sursele de compuși ai carbonului

În cele ce urmează se explică principalele căi de utilizare chimică a cărbunelui și țițeiului. În general, considerăm cărbunele, țițeiul, lemnul și gazele naturale drept combustibili. Firește, aceasta este principala lor utilizare; dar ei servesc ca surse de carbon în compușii organici de toate tipurile.

Cum este transformat carbonul din cărbune sau petrol în compuși care servesc ca materii prime pentru sinteza chimică? Să luăm, de exemplu, cărbunele și să vedem cum este el folosit. La început, cărbunele este încălzit pentru a produce gudronul de cărbune (și alte fracțiuni) și cocsul.

Gudronul de cărbune este un amestec de numeroși compuși, printre care, importanți din punct de vedere industrial sînt benzenul, naftalina, fenolul și toluenul.

Cocsul este folosit ca sursă de carbon în cel puțin două procedee pentru obținerea unor compuși sintetici ai carbonului.

1. Gazul de apă se prepară prin reacția cocsului cu abur la o temperatură ridicată (reamintiți aplicarea acestei reacții în Capitolul 7)

$$C + H_2O \xrightarrow{1200^\circ C} CO + H_2 \qquad \Delta H = +31 \text{ kcal}$$

În procedeul Fischer-Tropsch pentru fabricarea combustibililor, gazul de apă este transformat (la temperatură ridicată, presiuni înalte și în prezența unui catalizator) într-un amestec de hidrocarburi.

$$\left.\begin{aligned} n\ CO + (2n+1)\ H_2 &\rightleftharpoons C_nH_{2n+2} + n\ H_2O \\ n\ CO + 2n\ H_2 &\rightleftharpoons C_nH_{2n} + n\ H_2O \end{aligned}\right\} \text{amestec de alcani și alchene}$$

Conversia gazului de apă în metanol este, de asemenea, un procedeu industrial important:

$$CO + 2\ H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$$

Scanned with OKEN Scanner

Formarea de hidrocarburi sau de alcooli depinde de catalizatorii și de condițiile diferite de reacție.

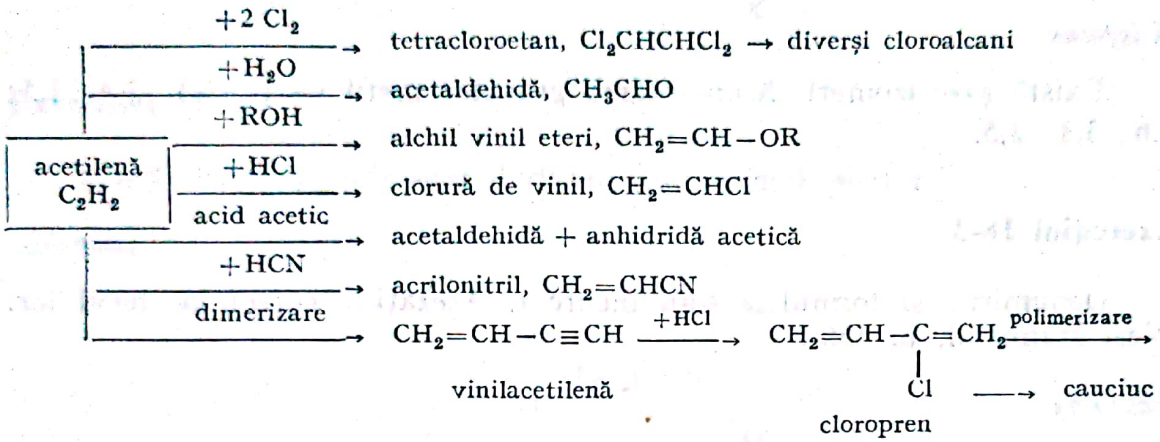
2. Acetilena se prepară plecînd de la cocs, trecînd prin carbura de calciu:

$$CaO + 3\ C \underset{\text{electric}}{\overset{\text{cuptor}}{\rightleftharpoons}} CaC_2 + CO \qquad \Delta H = +\ 110\ \text{kcal}$$

Acetilena se formează tratînd carbura de calciu cu apă:

$$CaC_2 + 2\ H_2O \rightleftharpoons C_2H_2 + Ca(OH)_2 \qquad \Delta H = -\ 30\ \text{kcal}$$

Din acetilenă se prepară o mare varietate de produși importanți:



Compușii vinilici ($CH_2 = CH - X$) sînt monomeri folosiți la obținerea de materiale plastice și fibre sintetice.

Din exemplele de mai sus se poate vedea că o serie de substanțe chimice organice foarte importante din punct de vedere industrial pot fi produse cu ajutorul cîtorva procedee simple. Aceste procedee folosesc materii prime ca cărbune, cocs și gaze naturale. Așadar, acetilena, metanolul, acidul acetic, acetaldehida și compușii vinilici se pot produce în cantități mari. Chimistul organician le poate transforma pe acestea în nenumărați alți compuși.

Substanțe chimice obținute din petrol

Petrolul este cea de a doua sursă bogată de carbon. Printre produșii din industria petrolului se numără alchenele simple: etena, propena și butenele. Acestea sînt materiile prime pentru fabricarea alcoolilor, cetonelor și esterilor.

Trebuie arătat că anumite considerente economice joacă un rol important în dirijarea direcțiilor de dezvoltare chimică. O bună parte din eforturile chimiștilor din industrie constă în găsirea unor căi de utilizare a cantităților mari de materii prime simple care se obțin din sursele de carbon menționate.

RĂSPUNSURI LA EXERCIȚII ȘI PROBLEME

Exercițiul 18-1

Convingeți-vă singuri că există doar trei metilheptani.

Răspuns

Toate formulele sînt doar rotații ale celor trei izomeri reprezentați în Manual. Diversele forme în zigzag ale catenei de 7 atomi de carbon nu reprezintă izomeri diferiți, deși mulți elevi vor sugera asemenea structuri.

Exercițiul 18-2

Reprezentați cît de multe formule structurale puteți pentru dimetilheptani. Denumiți fiecare formulă.

Răspuns

Există șase izomeri. Numerotarea grupelor metil va fi: 2,3; 2,4; 2,5; 2,6; 3,4; 3,5.

Exercițiul 18-3

Denumirile și formulele s-au încurcat. Așezați-le corect la locul lor. (Vezi Manualul, p. 358).

Răspuns

1-d; 2-b; 3-a; 4-c

Exercițiul 18-4

Reprezentați formulele structurale pentru ceilalți patru izomeri neramificați posibili ai $C_{10}H_{20}$. De ce nu sînt nouă izomeri?

Răspuns

Izomerul reprezentat în Manual, p. 379, este 1-decena. Prin deplasarea dublei legături spre dreapta rezultă 2-, 3-, 4- și 5-decena. Nu mai există și alți izomeri ai decenei cu catenă liniară, deoarece nu mai există alte modalități diferite de a plasa o dublă legătură. Elevii vor propune 6-decena, dar ea este identică cu 4-decena, și așa mai departe.

Exercițiul 18-5

Scrieți ecuația reacției generale dintre alcooli și HCl. Folosiți simbolul -R pentru a reprezenta partea de hidrocarbură a moleculelor.

Răspuns

$$R - OH + HCl \longrightarrow R - Cl + H_2O$$

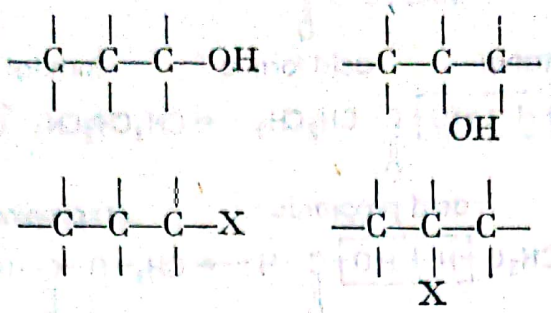
Exercițiul 18-6

Reprezentați formulele structurale ale doi derivați ai propanului.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

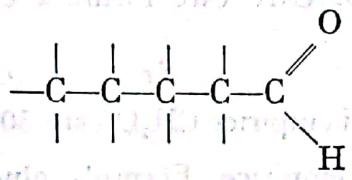
Hidroxi- şi halogeno-derivaţii sînt singurii compuşi pe care elevii i-au întîlnit pînă acum. Formulele cele mai probabile sînt:



Exerciţiul 18-7

Scrieţi formula aldehidei derivate din normal pentan.

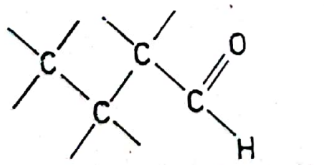
Răspuns



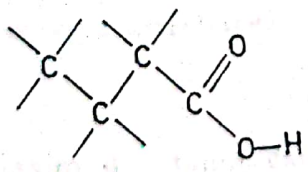
Exerciţiul 18-8

n-Butanolul este un alcool, cu formula structurală $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$. Dacă este oxidat cu grijă se obţine o aldehidă numită butiraldehidă. Prin oxidare energică se formează un acid numit acid butiric. Reprezentaţi formulele structurale ale acestor compuşi, în acelaşi fel cu formulele reprezentate în Figurile 18-1 şi 18-2.

Răspuns



butiraldehidă



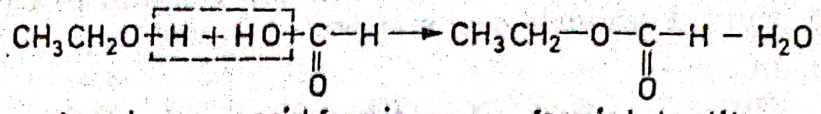
acid butiric

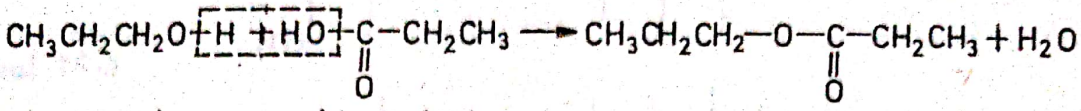
Exerciţiul 18-9

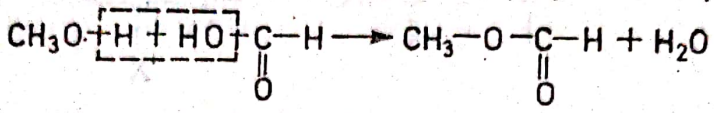
Scrieţi ecuaţiile reacţiilor dintre (a) etanol şi acid formic, (b) propanol şi acid propionic, (c) metanol şi acid formic. Denumiţi esterii formaţi.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

a 

b 

c 

Exercițiul 18-10

Glucoza, un zahăr mai simplu ca zaharoza, are o masă molară de 180 g și formula empirică CH_2O. Care este formula ei moleculară?

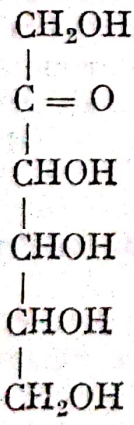
Răspuns

Masa molară a formulei empirice CH_2O este 30 g. Așadar, formula glucozei conține $\frac{180}{30} = 6$ formule empirice. Formula glucozei este $C_6H_{12}O_6$.

Exercițiul 18-11

Reprezentați o formulă structurală pentru molecula fructozei (reamintiți-vă că fructoza este un izomer al glucozei).

Răspuns



fructoză

Exercițiul 18-12

Într-o soluție 0,1 *M* de glucoză în apă, doar 1% din glucoză se află, la echilibru, sub formă de catenă liniară. Care este valoarea lui *K* pentru reacția : catenă $\rightleftharpoons$ ciclu?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

Reacția de echilibru se poate exprima sub forma:

catenă $\rightleftharpoons$ ciclu

$$K = \frac{[\text{ciclu}]}{[\text{catenă}]} = \frac{0{,}099}{0{,}001} = 99$$

forma ciclică este favorizată.

Exercițiul 18-13

Unitatea monomeră din amidon și din celuloză are, în ambele cazuri, aceeași formulă empirică, $C_6H_{10}O_5$. Aceste unități au o lungime de circa 5,0 Å. Cam cîte unități se găsesc și care este lungimea aproximativă a macromoleculelor de celuloză și de amidon solubil?

Răspuns

Masa molară a $C_6H_{10}O_5$ este 162.
La amidon:

$$\frac{4\,000}{162} = 25 \text{ unități de glucoză}$$

La celuloză:

$$\frac{600\,000}{162} = 3\,700 \text{ unități de glucoză}$$

lungimea moleculei de amidon:
25 unități × 5 Å/unitate = 125 Å
lungimea moleculei de celuloză:
3 700 unități × 5 Å/unitate = 18 500 Å

Problema 1

Cît etanol se poate obține din 50 grame de bromură de etil? Ce ipoteze faceți răspunzînd la această întrebare?

Răspuns

Randamentul maxim de etanol care se poate obține se calculează pe baza ipotezei că hidroliza

$$CH_3CH_2Br + OH^- \rightleftharpoons CH_3CH_2OH + Br^-$$

poate fi realizată total și că grupele etil din compusul inițial se recuperează în etanol. Aceasta înseamnă că *un mol* de bromură de etil formează *un*

Scanned with OKEN Scanner

mol de etanol. Practic, întotdeauna s-a găsit ceva CH_3CH_2Br în amestecul de echilibru. Masele molare sînt: bromură de etil, 108,9; etanol, 46,0 grame.

$$50 \text{ g bromură de etil} \times \frac{1}{108{,}9 \text{ g/mol}} = 0{,}46 \text{ moli}$$

$$0{,}46 \text{ moli bromură de etil} \times \frac{1 \text{ mol etanol}}{1 \text{ mol bromură de etil}} = 0{,}46 \text{ moli etanol}$$

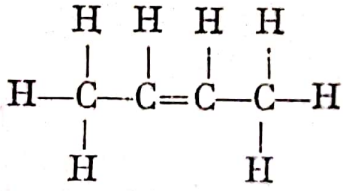
$$0{,}46 \text{ moli etanol} \times \frac{46{,}0 \text{ g}}{\text{mol}} = 20{,}4 \text{ g etanol, aproximativ 20 g etanol.}$$

Problema 2

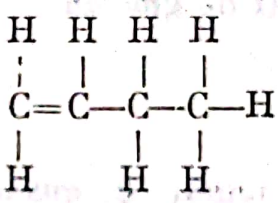
Indicați formula empirică, formula moleculară și reprezentați formulele structurale ale izomerilor butenei. Această hidrocarbură conține patru atomi de carbon și o dublă legătură.

Răspuns

Formula empirică este CH_2; formula moleculară este C_4H_8.

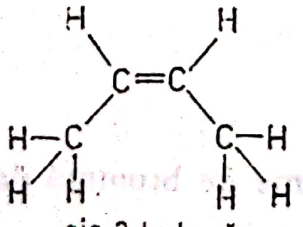


2-butenă



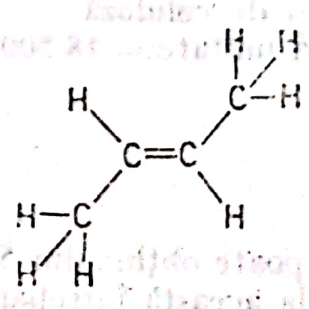
1-butenă

Izomerul 2-butenă există sub două forme:



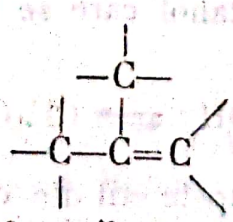
cis-2-butenă

și



trans-2-butenă

Al treilea izomer este



2-metilpropenă

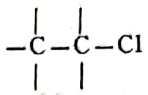
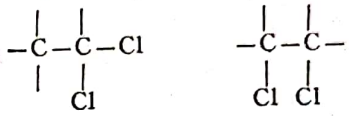
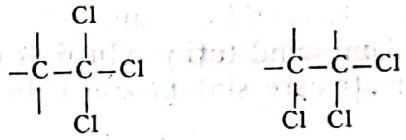
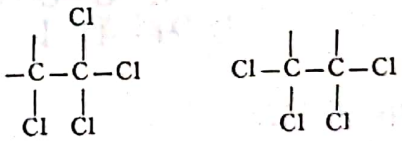
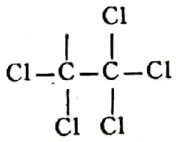
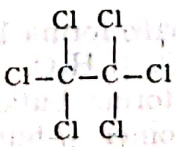
Scanned with OKEN Scanner

Problema 3

Etanul, C_2H_6, reacționează cu clorul, substituindu-se mai întîi un atom de hidrogen cu un atom de clor, apoi al doilea atom de hidrogen și așa mai departe pînă ce se formează C_2Cl_6. Cîți derivați diferiți ai etanului se formează în această serie de reacții?

Răspuns

Cel mai bine este să se dea răspunsul sub forma unui tabel. Rezultă 9 derivați ai cloroetanului.

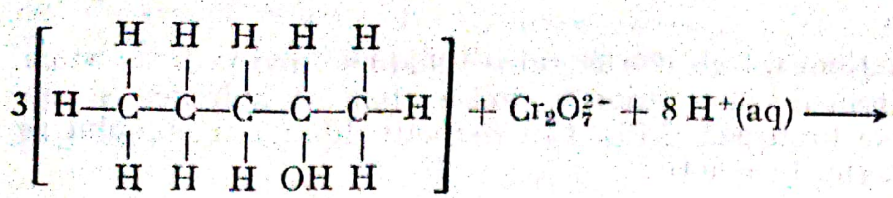
Numărul de atomi de clor	Formula moleculară	Formule structurale
1	C_2H_5Cl	
2	$C_2H_4Cl_2$	
3	$C_2H_3Cl_3$	
4	$C_2H_2Cl_4$	
5	C_2HCl_5	
6	C_2Cl_6	

Problema 4

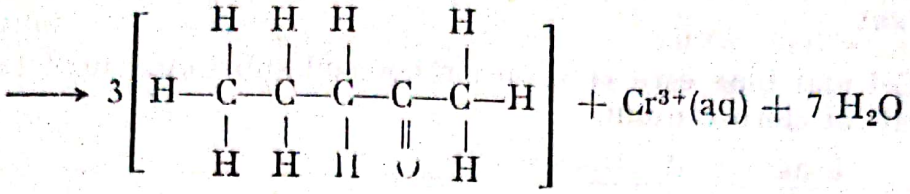
Scrieți ecuația și stabiliți coeficienții pentru formarea 2-pentanonei din 2-pentanol, folosind ionul dicromat ca agent oxidant.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

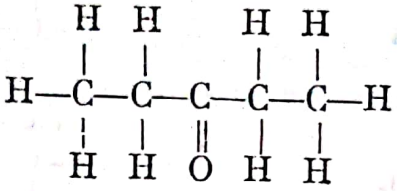


2-pentanol



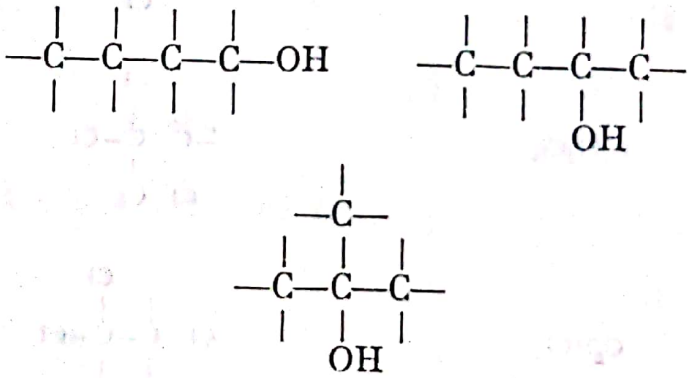
2-pentanonă

Aceeaşi ecuaţie este valabilă şi dacă se pleacă de la 3-pentanol din care rezultă 3-pentanonă.



Problema 5

Cunoscînd toţi produşii de oxidare posibili ai etanolului şi 2-propanolului, preziceţi care sînt produşii de oxidare ai:



Răspuns

1-Butanolul poate forma butiraldehidă, alături de acid butiric, iar apoi se transformă în CO_2 şi H_2O.
2-Butanolul poate forma butanonă şi apoi CO_2 şi H_2O.
Cel de al treilea izomer (*t*-butanolul sau 2-metil-2-propanol) nu formează nici un produs de oxidare cu patru atomi de carbon.

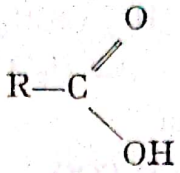
Problema 6

S-a constatat că un mol dintr-un compus organic reacţionează cu 1/2 moli de oxigen pentru a forma un acid. Din care clasă de compuşi face parte această materie primă?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

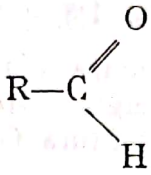
Acidul poate fi reprezentat prin formula sa generală sub forma:



Deoarece reacția este stoechiometric definită în problemă ca:

$$\text{compus necunoscut} + 1/2\ O_2 \longrightarrow RCOOH$$

materia primă trebuie să fie o aldehidă:



Problema 7

Folosind indicațiile date în Tabelul 11-2, determinați căldura de reacție pe mol de $C_2H_6(g)$ pentru arderea totală a etanului.

Răspuns

$$C_2H_6(g) + 3\frac{1}{2}\,O_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g)$$

	ΔH (kcal)
$C_2H_6(g) \rightleftharpoons 2\ C(s) + 3\ H_2(g)$	20,2
$2\ C(s) + 2\ O_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO_2(g)$	2(—94,0)
$3\ H_2(g) + 3/2\ O_2(g) \rightleftharpoons 3\ H_2O(g)$	3(—57,8)
$C_2H_6(g) + 3\frac{1}{2}\,O_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g)$	$\Delta H = -341{,}2$ kcal/mol $C_2H_6(g)$

Problema 8

Folosind indicatori, s-a găsit că o soluție apoasă conținînd 0,10 moli/litru de acid cloroacetic, $ClCH_2COOH$, are o concentrație de $H^+(aq)$ de $1{,}2 \times 10^{-2}\ M$. Calculați valoarea K_a (dacă este nevoie, revedeți paragraful 14-8). Comparați valoarea găsită cu valoarea K_a a acidului acetic. Diferența este determinată de substituția cu un atom de halogen în vecinătatea grupei carboxil.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

$$ClCH_2COOH \rightleftharpoons ClCH_2COO^- + H^+$$

$$K_a = \frac{[H^+][ClCH_2COO^-]}{[ClCH_2COOH]}$$

Într-o soluție apoasă de acid pur

$$[H^+] = [ClCH_2COO^-] = 1{,}2 \times 10^{-2}$$

$$K_a = \frac{(1{,}2 \times 10^{-2})^2}{(0{,}10 - 0{,}012)} = 1{,}6 \times 10^{-3}$$

Constanta de disociere a acidului acetic este:

$$K = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Se consideră că aciditatea mai mare a acidului cloroacetic este provocată de prezența clorului, care prin energia sa de ionizare ridicată atrage electronii din gruparea carboxil, slăbind legătura O—H.

Problema 9

Indicați formulele structurale simple ale

(a) unui alcool,
(b) unei aldehide, și
(c) unui acid,

derivați din metan, etan, butan, octan.

Răspuns

Alcool	Aldehidă	Acid
CH_3OH	$HCHO$	$HCOOH$
C_2H_5OH	CH_3CHO	CH_3COOH
C_4H_9OH	C_3H_7CHO	C_3H_7COOH
$C_8H_{17}OH$	$C_7H_{15}CHO$	$C_7H_{15}COOH$

Problema 10

Scrieți ecuațiile pentru prepararea metilaminei din iodură de metil.

Răspuns

$$NH_3 + CH_3I \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + I^-$$

$$NH_3 + CH_3NH_3^+ \rightleftharpoons CH_3NH_2 + NH_4^+$$

Verificați răspunsul în paragraful 18-4.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 11

Imaginați o sinteză în două trepte pentru formarea butilaminei plecînd de la alcool *n*-butilic, HI și NH_3.

Răspuns

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH + HI \rightleftharpoons CH_3CH_2CH_2CH_2I + H_2O$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2I + 2\ NH_3 \rightleftharpoons CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2 + NH_4I$$

Problema 12

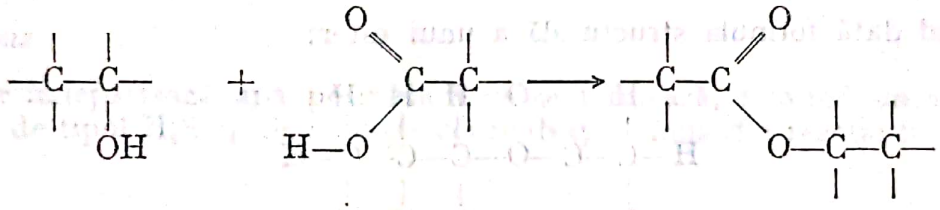
Scrieți ecuațiile, folosind formulele structurale, și denumiți produșii formați în reacția acidului acetic cu:

(a) alcool etilic,

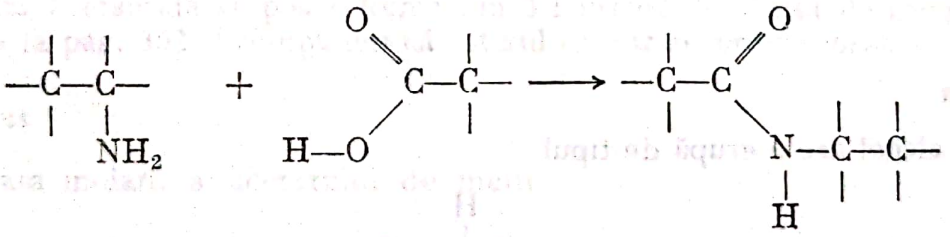
(b) etilamină,

(c) izopropilamină

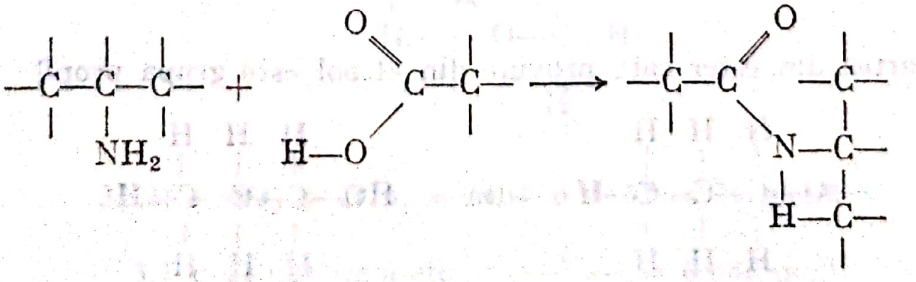
Răspuns



etanol acid acetic acetat de etil



etilamină acid acetic etilacetamidă



izopropilamină acid acetic izopropilacetamidă

Problema 13

Scrieți ecuațiile pentru formarea următorilor esteri: butirat de metil și propionat de butil.

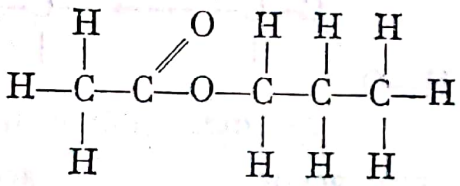
Răspuns

(a) $CH_3CH_2CH_2C(=O)OH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3CH_2CH_2C(=O)OCH_3 + H_2O$

(b) $CH_3CH_2C(=O)OH + CH_3CH_2CH_2CH_2OH \rightleftharpoons CH_3CH_2C(=O)OCH_2CH_2CH_2CH_3 + H_2O$

Problema 14

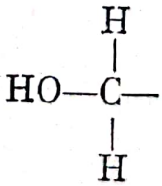
Fiind dată formula structurală a unui ester:



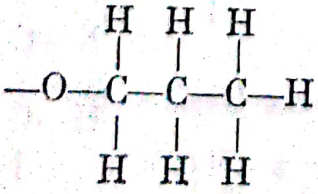
scrieți formulele acidului și alcoolului din care s-ar putea forma esterul de mai sus.

Răspuns

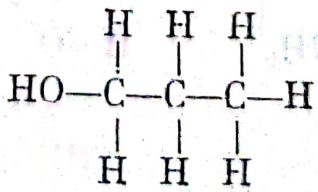
Un alcool are o grupă de tipul



și, deci, partea din ester care provine din alcool este grupa propil



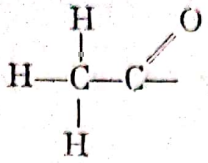
din



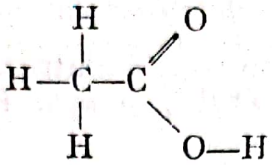
propanol

Scanned with OKEN Scanner

Restul



provine din acid acetic:



Problema 15

La prepararea acetatului de metil, randamentul de ester este destul de scăzut la echilibru. Ce se poate face pentru a mări randamentul? Studiați ecuația și aplicați principiul lui Le Chatelier.

$$\underset{\text{metilic}}{\text{alcool}} + \underset{\text{acetic}}{\text{acid}} \rightleftharpoons \underset{\text{de metil}}{\text{acetat}} + \text{apă}$$

Răspuns

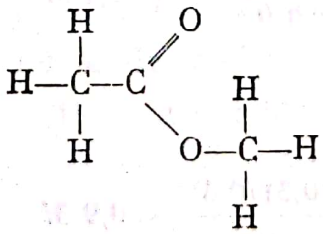
Se îndepărtează apa pe măsură ce se formează, folosind un agent de uscare de tipul H_2SO_4. Se mărește concentrația unuia din reactanți.

Problema 16

Cîtă acetamidă se poate forma din 3,1 grame de acetat de metil? Vezi ecuația la pag. 362. Presupuneți că esterul este transformat total.

Răspuns

Masa molară a acetatului de metil



este:

$$3(12) + 6(1) + 2(16) = 36 + 6 + 32 = 74 \text{ g/mol.}$$

$$3{,}1 \text{ g acetat de metil} \times \frac{1}{74 \text{ g/mol}} = 0{,}042 \text{ moli}$$

Scanned with OKEN Scanner

$$(0{,}042 \text{ moli acetat de metil})\left(\frac{1 \text{ mol amidă}}{1 \text{ mol acetat}}\right) = 0{,}042 \text{ moli acetamidă}$$

$$0{,}042 \text{ moli amidă} \times \frac{58 \text{ g}}{\text{mol}} = 2{,}48 \text{ g} — \text{aproximativ } 2{,}5 \text{ g acetamidă.}$$

Problema 17

Un ester se formează prin reacția dintre un acid, RCOOH, și un alcool, R'OH, rezultînd esterul, RCOOR', și apă. Reacția se efectuează într-un solvent inert.

(a) Scrieți relația de echilibru dintre concentrații, incluzînd și concentrația produsului apă.

(b) Calculați concentrația la echilibru a esterului pentru cazul în care $K = 10$, concentrațiile *la echilibru* ale celorlalți compuși fiind:
$[RCOOH] = 0{,}1\ M$;
$[R'OH] = 0{,}1\ M$;
$[H_2O] = 1{,}0\ M$.

(c) Repetați calculul de la punctul (b) cînd concentrațiile la echilibru sînt:
$[RCOOH] = 0{,}3\ M$;
$[R'OH] = 0{,}3\ M$;
$[H_2O] = 1{,}0\ M$.

Răspuns

(a) $RCOOH + R'OH \rightleftharpoons RCOOR' + H_2O$

$$K = \frac{[RCOOR'][H_2O]}{[RCOOH][R'OH]}$$

(b) $$10 = \frac{[RCOOR'](1{,}0)}{(0{,}1)(0{,}1)}$$

$$[RCOOR'] = \frac{10(0{,}1)(0{,}1)}{1{,}0} = 0{,}1\ M$$

(c) $$10 = \frac{[RCOOR'](1{,}0)}{(0{,}3)(0{,}3)}$$

$$[RCOOR'] = \frac{10(0{,}3)(0{,}3)}{1{,}0} = 0{,}9\ M$$

Să presupunem că avem o cantitate mică dintr-un acid scump pe care vrem să-l transformăm în eter metilic. Dacă se folosește un exces foarte mare d e metanol, conversia acidului în ester va fi aproape totală. Dezavantajul utilizării unui reactant în mare exces este că procentul din *acest* reactant

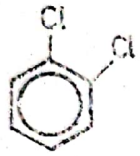
Scanned with OKEN Scanner

transformat în ester este mic. Atunci însă cînd alcoolul este, de exemplu, metanolul, ieftin și ușor disponibil, această conversie redusă nu mai reprezintă un impediment important, compensînd net prin avantajul conversiei practic *totale* a celuilalt reactant (acidul) în ester.

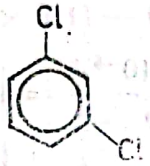
Problema 18

Există trei izomeri ai diclorobenzenului (formula empirică $C_6H_4Cl_2$). Reprezentantați formulele structurale ale izomerilor.

Răspuns



1,2-diclorobenzen
sau
orto-diclorobenzen

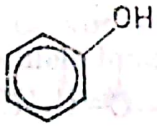


1,3-diclorobenzen
sau
meta-diclorobenzen

1,4-diclorobenzen
sau
para-diclorobenzen

Problema 19

Considerați următorul compus, fenolul:



(a) Preziceți valoarea unghiului format de nucleele atomilor C, O, H. Explicați răspunsul pe baza orbitalilor folosiți de oxigen la formarea legăturilor lui.

(b) Preziceți calitativ temperatura de fierbere a fenolului. (Temperatura de fierbere a benzenului este 80°C). Explicați răspunsul dat.

(c) Scrieți o ecuație pentru reacția fenolului ca donor de protoni în apă.

(d) Într-o soluție apoasă 1,0 *M* de fenol

$$[H^+] = 1{,}1 \times 10^{-5}$$

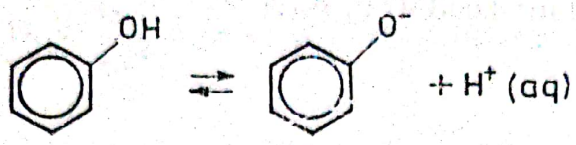
Calculați K_a.

Răspuns

(a) Deoarece oxigenul folosește orbitali *p* în legăturile sale, cele două legături vor forma un unghi în jur de 90°. Acest unghi ar putea fi chiar 105°, dacă ne referim la valoarea unghiului în apă și alcooli. Grupa funcțională atașată la —OH are un efect redus asupra unghiului legăturii.

Scanned with OKEN Scanner

(b) Temperatura de fierbere a fenolului va fi mai mare decît cea a benzenului deoarece fenolul poate forma legături de hidrogen, pe cînd benzenul nu formează legături de hidrogen. Valoarea experimentală este 182°C.

(c) 

sau

$$C_6H_5OH \rightleftharpoons C_6H_5O^- + H^+$$

(d)
$$K_a = \frac{[C_6H_5O^-][H^+]}{[C_6H_5OH]}$$

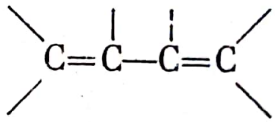
$$[H^+] = [C_6H_5O^-] = 1{,}1 \times 10^{-5}\ M$$

$$[C_6H_5OH] = 1{,}0 - (1{,}1 \times 10^{-5}) \approx 1{,}0\ M$$

$$K_a = \frac{(1{,}1 \times 10^{-5})^2}{1{,}0} = 1{,}2 \times 10^{-10}$$

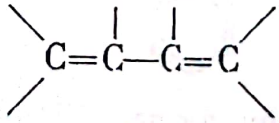
Problema 20

Imaginați o formulă structurală posibilă pentru polimerul 1,3-butadienei.

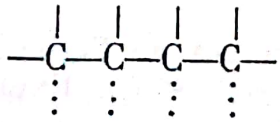


Răspuns

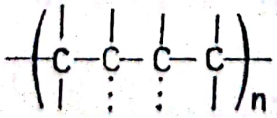
Se poate presupune că



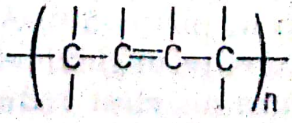
ar putea forma un intermediar



în care liniile punctate indică orbitalii pe jumătate completați. O asemenea moleculă se poate lega de alte molecule similare formînd



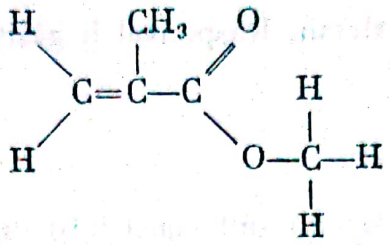
și, în fine, cele două legături nesatisfăcute se unesc rezultînd:



Scanned with OKEN Scanner

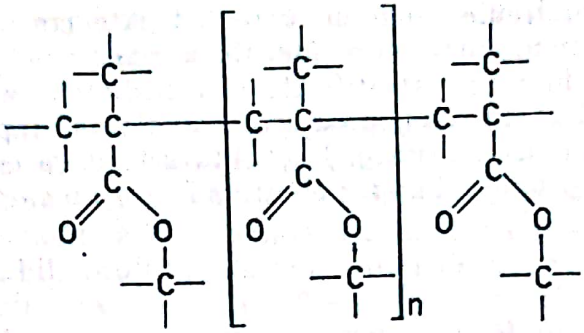
Problema 21

Sticla plexi este un polimer de adiție al metacrilatului de metil, reprezentat mai jos:



Reprezentați o porțiune din structura polimerului.

Răspuns



Problema 22

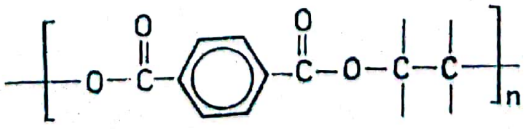
Ce tipuri de legături credeți că vor stabili între ele moleculele foarte lungi de polietenă? dar între moleculele lungi de nylon? Care polimer credeți că se topește la o temperatură mai joasă?

Răspuns

Moleculele de polietenă vor fi ținute laolaltă prin legături sau forțe van der Waals. Moleculele de nylon sînt unite prin legături de hidrogen. Polietena se va topi prima. Valorile determinate experimental confirmă această presupunere: polietena, 110°C; nylon, 270°C.

Problema 23

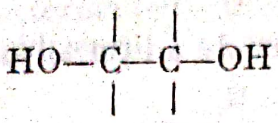
Teronul (*Dacron*) este un poliester format într-un mod oarecum asemănător cu nylonul. Structura sa este:



Ce alcool este utilizat la obținerea polimerului?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns



etilenglicol sau 1,2-dihidroxietan. Răspunsul îl găsiți în paragraful 18-8.

Problema 24

Nylonul și Teronul (*Dacron*) sînt constituiți din monomeri avînd două grupe funcționale în moleculă. Ce tip de polimer ar putea rezulta dacă un monomer ar avea trei sau mai multe grupe funcționale?

Răspuns

Se vor forma molecule lungi cu catene legate covalent, care vor mai conține încă grupe funcționale capabile de a reacționa. Asemenea reacții vor lega moleculele în rețele stratificate sau tridimensionale. Acest tip de polimeri se va asemăna cu solidele cu rețea covalentă: topire la temperaturi ridicate, solubilitate mică, duritate. Bachelita este un asemenea polimer tridimensional. Există și unii polimeri poliesterici care au caracteristici similare.

Problema 25

Explicați faptul că amidonul, un polimer al glucozei, este ușor asimilat ca aliment de oameni, pe cînd celuloza, de asemenea, un polimer al glucozei, nu este asimilată.

Răspuns

Amidonul este un polimer al formei α a glucozei, pe cînd celuloza este constituită din forma β a glucozei. Oamenii nu pot digera forma β a polimerului.

Scanned with OKEN Scanner

CONSIDERAȚII GENERALE ASUPRA ULTIMELOR CAPITOLE

După Capitolul 18, materialul din Manual și lucrările de laborator capătă un caracter nou. Se întîlnesc din ce în ce mai rar principii noi; în schimb, se demonstrează utilitatea celor studiate într-o serie de domenii noi ale chimiei. Materialul prezentat în Manual și experiențele reprezintă o recapitulare a noțiunilor de bază, efectuată prin aplicații ale acestor principii.

Datorită schimbării menționate, nu mai este obligatoriu să se respecte o anumită ordine a temelor din Manual și a celor de laborator. Veți alege astfel temele încît să corespundă nivelului clasei și timpului disponibil, profitînd la maximum de avantajele recapitulării. Experiențele 39—44 nu mai sînt atît de strîns legate de un anumit paragraf din Manual, așa cum erau primele 38 de experiențe.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 19

HALOGENII

SCOP ŞI METODICĂ

Acest capitol este primul din cele două care se ocupă cu anumite părţi din Tabelul Periodic. El tratează halogenii, coloana a VII-a şi expune asemănările şi diferenţele sistematice manifestate de aceste elemente. În studiul acestui capitol, încurajaţi elevii să se concentreze asupra asemănărilor şi diferenţelor. De asemenea, încurajaţi-i să examineze comportarea chimică a întregii grupe, gîndindu-se la aceste regularităţi şi diferenţe. Pe de altă parte, Capitolul 19 reprezintă o abatere de la principiul general al cursului, abatere care se continuă şi în celelalte capitole care au mai rămas, şi anume se trece de la prezentarea în special a principiilor generale, la evidenţierea părţii descriptive a chimiei. Referiţi-vă cît mai mult la principii şi corelaţi-le cu descrierea halogenilor.

REZUMAT

Se prezintă metodele de preparare şi proprietăţile halogenilor (19-1, 19-2).

Reacţia principală este oxidarea-reducerea (19-3).

În paragraful 19-4 se discută stările de oxidare pozitive, oxiacizii şi oxianionii halogenilor.

Sînt descrise unele utilizări ale compuşilor halogenaţi (19-5), în special în fotografie (19-6).

Uu paragraf final se ocupă de proprietăţile deosebite ale fluorului (19-7).

NOŢIUNI NOI

Acesta este un capitol descriptiv al cărui prim scop nu este de a introduce noţiuni noi, ci de a întări şi aplica pe cele studiate.

Noţiunile cu care ne-am familiarizat şi care vor fi aplicate acum sînt:

1. Structura materiei (configuraţia electronică şi forma moleculară).
2. Oxidare-reducere.
3. Ecuaţiile globale ale reacţiilor.
4. Echilibrul.
5. Energia în reacţii.
6. Acizi şi baze.
7. Speciile din soluţiile apoase.

Scanned with OKEN Scanner

PROGRAM ŞI MATERIALE AJUTĂTOARE

Timp sugerat — 4 zile

Paragraful din text	Tema şi alte lucrări	Exerciţii	Probleme		
			Uşoare	Medii	Grele
19-1	Prepararea şi proprietăţile halogenilor	1	2, 3	1, 4	6
19-2	Dimensiunile atomilor şi ionilor de halogeni				5
19-3	Oxidare-reducere Exp. 41, Electroliza KI		10	7, 9, 11	8, 12, 13
19-4	Stările de oxidare pozitive ale halogenilor: oxiacizii		14	15–19	20
19-5	Importanţa halogenilor şi compuşilor lor				
19-6	Fotografia				
19-7	Cîteva comentarii particulare asupra fluorului				

Experienţa 42, Despre chimia iodului, poate fi făcută oricînd după experienţa 41.

TRATARE

Introducere

Aveţi în vedere că halogenii nu sînt elemente necunoscute pentru elevi. Un paragraf din Capitolul 7 (p. 133—136 din Manual) s-a ocupat în mod special de aceste elemente. Tabelul 7-9 din Manual cuprinde multe din proprietăţile lor empirice, iar acestea sînt discutate şi în text. O recapitulare a acestui paragraf, împreună cu studiul paragrafului 19-1 reprezintă un procedeu bun de a începe discutarea acestui capitol.

19–1. Prepararea şi proprietăţile elementelor

19–2. Dimensiunile atomilor şi ionilor de halogeni

O trăsătură caracteristică a halogenilor este aceea că toţi sînt colorați. Cu această ocazie, se va scoate în evidenţă că majoritatea elementelor nemetalice (din nou gazele rare fac excepţie) sînt colorate. Marcaţi zona corespunzătoare din Tabelul Periodic. Culorile rezultă probabil din legătura covalentă existentă şi din poziţia nivelelor de energie ale electronilor. Paragraful *Discutarea principiilor de bază* conţine mai multe informaţii asupra acestei probleme.

În acest paragraf se face o comparaţie între razele atomice şi razele ionice; se urmăreşte cum se modifică aceste raze de-a lungul coloanei din Tabelul Periodic şi cum se corelează modificarea razelor cu temperatura de topire, temperatura de fierbere, energia legăturii şi constantele de disociere (Tabelul 19-1 din Manual). Folosiţi problemele 3, 4 şi 5 pentru a evidenţia regularitatea creşterii dimensiunilor atomice şi ionice, cît şi regularitatea cu

Scanned with OKEN Scanner

care cresc temperaturile de topire și de fierbere. Faceți deosebirea între faptul că razele covalente indică dimensiunea „în cadrul unei molecule" — adică a atomilor legați între ei. Razele van der Waals arată distanța de apropiere „între molecule" — adică distanța minimă la care se pot apropia doi atomi nelegați.

					He incolor
B negru, brun	C negru	N incolor	O (albastru)*	F galben verzui deschis	Ne incolor
	Si cenușiu	P roșu, alb alte culori	S galben	Cl galben verzui	Ar incolor
			Se roșu, cenușiu	Br roșu-brun	Kr incolor
				I violet	Xe incolor

* Ozonul este albastru închis, aproape negru în stare lichidă.

19—3. Proprietățile de oxidare-reducere ale halogenilor

Puteți da viață acestor paragrafe demonstrînd afirmațiile făcute la fiecare început de paragraf. Cel mai bine este ca elevul să pregătească răspunsurile înainte, folosind valorile $E°$. Problema 9 este un exemplu tipic pentru această metodă. Pe această bază, consultați pentru detalii H. N. Alyea și F.B. Dutton, *Tested Demonstrations in Chemistry* (Experiențe verificate în chimie), Div. Chem. Education, ACS, Easton, Pennsylvania (p. 44). Faceți demonstrația pe scurt, prezentînd reacțiile $Cl_2 + Br^-$ și $Br_2 + I^-$.

Seria de etape postulate în Tabelul 19-2 este un exemplu de ciclu Born-Haber. Asemenea cicluri sînt utile pentru a scinda un proces în părțile componente imaginare. El este utilizat de asemenea pentru a calcula energia necesară într-o anumită etapă, dacă se cunosc energiile tuturor celorlalte etape. Acesta este modul obișnuit de a obține valorile pentru captarea de electroni, deoarece măsurările de afinitate pentru electroni sînt greu de efectuat. Probabil că aspectul important care trebuie luat în considerare este *tendința* de variație a valorilor. Cifrele exacte nu sînt esențiale.

Urmează

Experiența 41 ELECTROLIZA SOLUȚIEI APOASE DE IODURĂ DE POTASIU

Scanned with OKEN Scanner

19–4. Stările de oxidare pozitive ale halogenilor: oxiacizii

Acest paragraf oferă posibilitatea de a folosi cunoștințele elevului asupra echilibrului, acidității, legăturii și structurii. Arătați-i cum, toate lucrurile pe care le-a studiat ca părți separate ale chimiei, se îmbină între ele cînd se studiază chimia unui grup de elemente.

Reacția de echilibru

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCl + H^+ + Cl^-$$

este uzuală pentru bazinele de înot. Constanta de echilibru este de aproximativ 3×10^{-4}. Oxiacizii au următoarele valori K_a:

$HOCl$	$3{,}6 \times 10^{-8}$
$HOClO$	$1{,}1 \times 10^{-2}$
$HOClO_2$	~ 3
$HOClO_3$	mare

Structura mai mult sau mai puțin tetraedrică a oxiacizilor halogenilor corespunde cu forma întîlnită și la alți compuși cu legături sp^3. Toți electronii necesari pentru a forma diversele legături își găsesc orbitalii vacanți corespunzători.

Puteți face acum o recapitulare a stărilor de oxidare. Deși acordăm puțină importanță valorilor particulare alese și utilizate de chimiști, faptul că un element își *modifică* starea de oxidare *este important*. Aceasta înseamnă că s-a produs un aranjament diferit al electronilor în jurul atomului și, ca atare, trebuie să ne așteptăm la proprietăți și comportări diferite.

Urmează

Experiența 42 DIN CHIMIA IODULUI

19–5. Importanța halogenilor și a compușilor lor

19–6. Fotografia

Primul din aceste două paragrafe enumeră mai curînd cîteva din substanțele chimice importante conținînd halogeni. Cel de al doilea paragraf dă o nouă ocazie de a arăta cum se aplică principiile studiate mai înainte la un exemplu practic. Fotografia folosește cinetica (la expunere, developare și fixare), oxidarea-reducerea (developare), polimerizarea (fabricarea filmului) și interacțiunea energiei cu materia (expunerea).

Halogenurile de argint nu sînt singurele substanțe chimice sensibile la lumină. Majoritatea coloranților organici se decolorează, compușii de fier sînt transformați de lumină în procesul de heliogravură, unele substanțe chimice din pielea omului sînt modificate de lumină. În majoritatea acestor cazuri, *randamentul*, adică numărul de atomi care au suferit modificări

Scanned with OKEN Scanner

după expunere și developare, raportat la cuanta de lumină, este foarte mic. Este nevoie, deci, de lumină intensă. Halogenurile de argint au un randament mic la expunere. Doar puțini atomi de argint sînt activați de lumină. În etapa de developare însă se produce o amplificare extraordinară a procesului, deoarece atomii activați se comportă ca niște centre de activare pentru reducerea unui număr și mai mare de atomi de argint. În final, în negativ se găsesc aproximativ 10^9 atomi de argint pentru fiecare atom efectiv activat de lumină. Această amplificare enormă conferă filmelor moderne o sensibilitate excepțională. Energia necesară pentru un singur cristal de argint este de aproximativ 10^{-11} ergi sau 2×10^{-22} kcal! O asemenea cantitate de energie ar cădea pe un metru pătrat pe pămînt în cursul unei expuneri de 30 secunde a unei lumînări așezată pe lună!

Nu se cunoaște motivul exact pentru care toți atomii de argint se adună în cîteva puncte pe cristalul de halogenură. Însă, atît electronii, cît și ionii de Ag^+ sînt mobili în cristal. În plus, reacția de echilibru

$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$$

este foarte mult favorizată în sensul reactanților, *dacă* atomul de argint este izolat. Dacă se formează atomi, ei se scindează din nou la temperatura camerei. După unele ipoteze, cantitatea mică de sulf necesară pentru a realiza o sensibilitate maximă ar ajuta să stabilizeze primii cîțiva atomi de argint care încep formarea cristalului.

O idee despre controlul strict necesar al purității chimice rezultă din următoarele date. Staniul și mercurul degradează filmul dacă se găsesc în cantitate de o parte per milion. Pe de altă parte însă, una sau două părți *per miliard* acționează ca sensibilizator. O parte din materialele care se adaugă la film (și scopul pentru care se introduc) sînt enumerate mai jos:

întăritor — pentru a mări rezistența gelatinei — aldehide sau alauni,

antivoalant — pentru a împiedica expunerea reflectată în jurul unei expuneri reale — bromuri, benztriazoli,

sensibilizatori — pentru a mări sensibilitatea — Au, Sn, săruri,

stabilizatori — pentru a împiedica modificări în cursul păstrării filmelor.

Există două teorii principale de ce un developant reduce Ag^+ mai rapid în prezența argintului metalic decît în absența sa. Adică, de ce argintul „crește" la început în cîteva puncte și nu peste tot, la întîmplare? O teorie consideră că ar fi un proces electrochimic. Argintul preia un electron de la molecula de developant și îl transmite unui alt ion de argint. În cealaltă teorie, developantul și ionul de argint formează mai întîi un complex care depune ulterior un atom de argint în cristalul în creștere. Pînă în prezent nu s-a găsit nici o experiență care să hotărască între aceste două alternative.

19–7. Cîteva comentarii particulare asupra fluorului

Acest paragraf este destinat discutării caracterului unic al fluorului. Legătura de hidrogen s-a discutat înainte referitor la apă și la alcoolul etilic. Insistați asupra faptului că F^- este o bază foarte tare. Folosiți ideea că HF este menționat ca un solvent polar, pentru a face observația că și amoniacul lichid și acidul acetic sînt solvenți polari, în care poate exista un sistem

Scanned with OKEN Scanner

acid-bază de cedare și acceptare de protoni. Legați aceste considerații de discuțiile pe care le-ați avut asupra acestui subiect în capitolul despre acizi-baze.

DISCUTAREA PRINCIPIILOR DE BAZĂ

Stările de oxidare pozitive

Există anumite dovezi, în special pentru iod, că în unii compuși, halogenii pot avea cu adevărat sarcini ionice pozitive. De exemplu, o soluție de I_2 în benzofenonă (sau alți solvenți organici) conduce curentul electric. Aceasta se poate explica printr-o anumită disociere în ioni:

$$I_2 \longrightarrow I^+ + I^-$$

În plus, iodul formează compuși de tip sare ca în ICN (cianură de iod) și INCO (cianat de iod), cît și compuși I^{3+}.

$I(C_2H_3O_2)_3$	acetat de iod
$I_2(SO_4)_3$	sulfat de iod
$I(IO_3)_3$	iodat de iod

Cu toate acestea, în mulți compuși, caracterul pozitiv al halogenilor este, în mare parte, o problemă a caracterului arbitrar al stării de oxidare. Compușii conțin în mare măsură legături covalente. Asemenea exemple sînt oxianionii, prezentați în Manual (IO_3^-, ClO_4^- etc.), și compușii halogenilor între ei (incluzînd ICl, IF_5, ClF_3 și mulți alții).

Compușii halogenilor cu oxigenul

Oxiacizii discutați în Manual sînt asemănători cu acizii „uzuali" în sensul că formează săruri și anhidride. În tabelul care urmează s-au dat cîteva exemple:

Anhidridă	Acid	Sare
SO_3	H_2SO_4	M_2SO_4
N_2O_5	HNO_3	MNO_3
Cl_2O	$HClO$	$MClO$
Cl_2O_3	$HClO_2$	$MClO_2$
Cl_2O_5	$HClO_3$	$MClO_3$
Cl_2O_7	$HClO_4$	$MClO_4$

Toți acești oxizi ai clorului sînt cunoscuți (dar sînt foarte instabili); acizii există în soluție, dar numai acidul percloric a fost izolat. Toate sărurile au fost preparate ca solide cristaline.

Oxizii celorlalți halogeni nu sînt atît de numeroși, cel puțin în stadiul actual al cunoștințelor noastre. Aceasta se datorează în parte instabilității

Scanned with OKEN Scanner

lor, ceea ce înseamnă că nu sînt bine cunoscuți. Se poate folosi regularitatea compușilor clorului și relația dintre ei și sistemele cunoscute pentru a demonstra organizarea realizată în Tabelul Periodic.

Culoarea compușilor anorganici

Majoritatea elementelor nemetalice sînt colorate (vezi p. 590). Aceste culori rezultă din absorbția unei părți din lumina albă care trece prin substanță. Aceste benzi (și cele invizibile analoage din domeniul ultraviolet) se produc atunci cînd electronii absorb cantitatea corespunzătoare de cuante de energie pentru a se deplasa pe un alt nivel. Cuanta de energie absorbită este consumată pentru a efectua saltul pe un alt nivel; culoarea corespunzînd acestor cuante dispare. Substanța va căpăta atunci o culoare complementară.

De aici rezultă existența unei corelații între legătura covalentă și culoare. Pauling (*The Nature of the Chemical Bond* (Natura legăturii chimice), p. 105 ș.u.) dă un tabel în care corelează caracterul covalent și culoarea la o serie de sulfuri și halogenuri a 11 metale. În fiecare caz în care există un caracter covalent mai pronunțat decît aproximativ 75%, substanțele sînt colorate. De fapt, culoarea este mai închisă cînd există un procent mai mare de caracter covalent.

Culoarea pare totodată să apară mai frecvent la ionii și atomii care au polarizabilități mari — adică a căror simetrie a electronilor este ușor deformată de cîmpul electric al unui alt atom sau ion. Atomii mai voluminoși, cu electronii lor exteriori mai puțin strîns legați, tind să aibă o polarizabilitate mare. Acești factori concordă foarte bine cu structura halogenilor elementari. Ei sînt legați covalent; atomii voluminoși au culori mai închise, iar polarizabilitatea lor variază în același sens.

Culoarea albastră menționată la oxigen se datorează probabil unei alte cauze, deși apare firește albastră pentru că se absoarbe o parte din lumina care îl străbate. O moleculă de oxigen nu are dubla legătură covalentă normală. Dovezile, în special caracterul său paramagnetic și comportarea sa spectroscopică, sugerează că în fiecare moleculă de O_2 se află doi electroni neîmperecheați. Probabil că structura electronică neobișnuită conține nivele apropiate, astfel încît se absoarbe lumina roșie, iar lumina complementară este albastră. Culoarea metalelor depinde de niște fenomene electronice diferite, mai complexe, și este mai bine să se omită discutarea ei.

Fotografia

Una dintre realizările recente deosebite în fotografie a fost sistemul de film Polaroid, cu developare rapidă. Fotografiile alb-negru sînt destul de simple. În esență, ele sînt așa cum au fost explicate în paragraful 19-6. Noutatea acestui sistem este developarea filmului chiar în interiorul aparatului. În mod schematic putem spune că filmul are trei straturi: un strat negativ conținînd cristale de halogenură de Ag și molecule care pot potențial să developeze argintul expus, după activare, un săculeț de material plastic conținînd solventul pentru AgX (de obicei $Na_2S_2O_3$) și un strat de imprimare. Toate cele trei straturi sînt incluse într-un plic de hîrtie impermeabilă la lumină și aranjate astfel încît stratul negativ să poată fi scos în aparat. După expunere, filmul se reintroduce în plic, se rupe săculețul, iar negativul este spălat cu

Scanned with OKEN Scanner

solvent, prin mișcarea unui tambur. Tiosulfatul difuzează în stratul negativ, iar în locul unde nu a pătruns lumina, dizolvă granulele de halogenură de argint, formînd un complex. Complexul difuzează în stratul de imprimare care conține un catalizator și nuclee nesensibile la lumină. Complexul conținînd argint este redus dînd direct o imagine pozitivă.

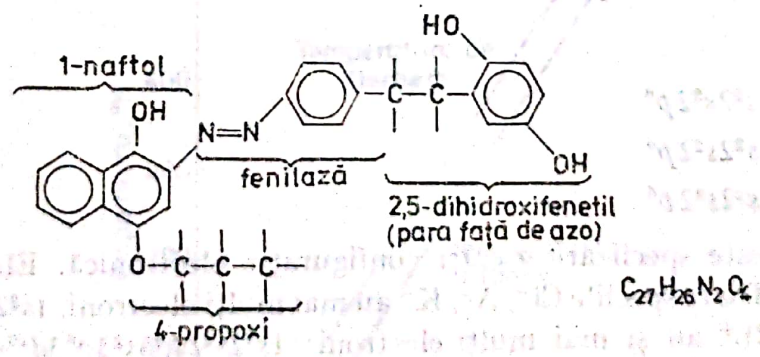
Filmul color este și mai interesant, deoarece este și mai complex și folosește substanțe chimice mai complicate. Filmul este constituit din 14 straturi, care au o grosime totală de numai 0,005 cm — nu mai mult decît grosimea firului de păr al unui om.

Fotografia finală este formată din trei culori primare, fiecărei culori revenindu-i cîte trei straturi de pe film. Celelalte straturi conțin hîrtie de imprimat, un polimer de acoperire, un săculeț cu substanța chimică activantă și un strat receptor al imaginii. Putem înțelege metoda generală, urmărind cum se formează partea de culoare verde din fotografie.

Există un strat din film conținînd granule de halogenură de argint sensibilă la lumina verde. Alături se află un strat conținînd o substanță chimică, care este totodată și developant și colorant roșu-purpuriu. Cel de al treilea strat reprezintă un strat de separare. Cînd lumina verde a subiectului cade pe granulele de AgX, o *parte* din ele sînt activate. Pentru a începe developarea, un tambur rupe săculețul de activator și substanțele difuzează prin film, punînd în libertate colorantul developant. Granulele de AgX expuse reține moleculele de colorant roșu, dar permit trecerea moleculelor de colorant galben și albastru din alte straturi. Diversele combinații de coloranți ajungînd la stratul de imagine produc diverse culori și nuanțe. Toate aceste reacții sînt controlate cu grijă prin concentrația reactanților și timpii de difuzie necesari. Este nevoie de circa 50 secunde. În final, stratul de imagine este polimerizat și transformat într-un material transparent, sticlos și neutru, rezistent la zgîrieturi.

Pentru a vedea cît de complexe sînt moleculele de colorant developant, se reprezintă următorul compus, unul din cei utilizați în stratul roșu-purpuriu. Acesta este

2[*p*-(2,5-dihidroxifenetil)fenilazo]-4-propoxi-1-naftol



$C_{27}H_{26}N_2O_4$

Remarcați prezența unei structuri de tip hidrochinonă la capătul din dreapta al moleculei. Aceasta este componenta developantă. Partea azo din stînga este colorantul roșu-purpuriu.

Scanned with OKEN Scanner

RĂSPUNSURI LA EXERCIȚII ȘI PROBLEME

Exercițiul 19-1

Folosiți raza covalentă a atomului de carbon, 0,77 Å, și razele covalente date în Figura 19-2, pentru a prezice lungimea legăturii C—X în fiecare din următoarele molecule: CF_4, CBr_4, CI_4. Comparați valorile găsite cu valorile experimentale:

C—F în CF_4 = 1,32 Å
C—Br în CBr_4 = 1,94 Å
C—I în CI_4 = 2,15 Å

Răspuns

	Calculat	Măsurat
CF_4	0,77 0,72	
	1,49 Å	1,32 Å
CBr_4	0,77 1,14	
	1,91 Å	1,94 Å
CI_4	0,77 1,33	
	2,10 Å	2,15 Å

Problema 1

Indicați care este configurația electronică a fiecărei specii din următoarea tripletă: F^-, Ne, Na^+. Ce diferență va fi față de următoarele două triplete: Cl^-, Ar, K^+ și Br^-, Kr, Rb^+?

Răspuns

F^-	$1s^2 2s^2 2p^6$
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$
Na^+	$1s^2 2s^2 2p^6$

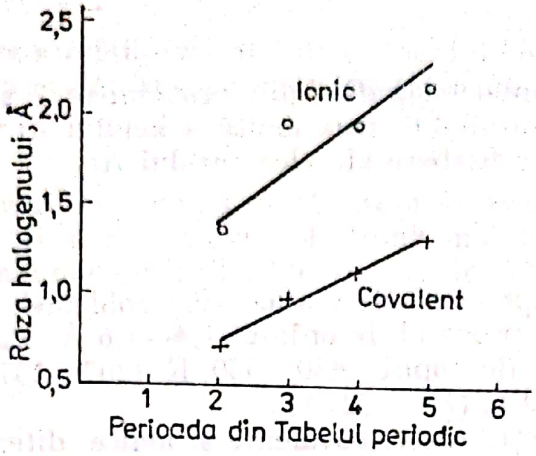
Fiecare din aceste specii are *aceeași* configurație electronică. Ele se numesc izoelectronice. Toate speciile Cl^-, Ar, K^+ au mai mulți electroni, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, iar Br^-, Kr, Rb^+ au și mai mulți electroni: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$, decît primul grup. Cel de al doilea grup conține în plus față de primul grup, electronii $3s^2 3p^6$, iar cel de al treilea grup are în plus, față de al doilea grup, $3d^{10} 4s^2 4p^6$ electroni. Observați că în fiecare grup, electronii cei mai îndepărtați sînt de același tip, $s^2 p^6$.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 2

Tabelul 19-1 conține valorile razelor covalente și ale razelor ionice ale halogenilor. Reprezentați ambele raze în funcție de numărul perioadei. Ce modificări sistematice sînt evidente în cele două curbe?

Răspuns

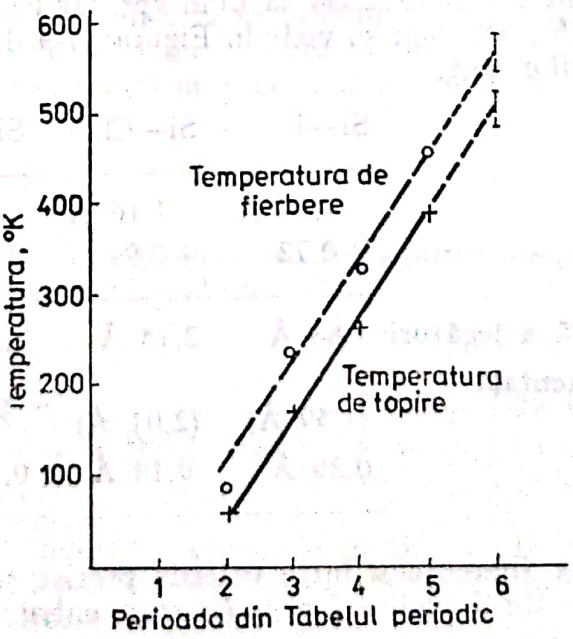


În ambele curbe, creșterea razei este aproape liniară în raport cu numărul perioadei. În ambele cazuri, trecerea de la fluor la clor este mai bruscă decît modificările ulterioare de la clor la brom și la iod. Reamintiți-vă că fluorul și clorul nu sînt atît de mult diferite ca număr atomic, cum sînt clorul, bromul și iodul. Nivelele succesive de electroni nu măresc atît de mult raza, deoarece sarcina nucleară mărită atrage spre interior nivelele inferioare.

Problema 3

Folosind datele din Tabelul 19-1, reprezentați pe aceleași axe de coordonate, temperaturile de topire și temperaturile de fierbere ale halogenilor în funcție de numărul perioadei.

Răspuns



Curbele sînt aproape liniare în raport cu numărul perioadei. Reamintiți că în Capitolul 6, elevul a învățat că proprietățile fizice ale elementelor din diverse grupe nu se modifică în același sens (metalele alcaline manifestă o tendință opusă a variației temperaturii de topire). Discreditați ideea incorectă că temperatura de topire crește întotdeauna cu creșterea masei molare.

Problema 4

Folosiți reprezentările grafice din problemele 2 și 3 pentru a prezice raza covalentă a astatiniului, raza ionică a ionului At^-, precum și temperaturile de topire și de fierbere ale elementului At_2.

Răspuns

Dacă folosim reprezentările grafice din problemele 2 și 3, constatăm că raza covalentă va fi probabil de ordinul 1,4—1,6 Å. Raza ionică va fi 2,2—2,5 Å; temperatura de topire, 480—530 K (207—257°C), iar temperatura de fierbere, 550—600 K (277—327°C).

În ceea ce privește razele covalente și ionice, diferența dintre numerele atomice ale iodului și astatiniului este 32 și numai 18 între brom și iod. Acest lucru ar putea explica de ce razele corespunzătoare ale astatiniului vor fi oarecum mai mari decît cele găsite prin extrapolare liniară. Remarcați că o întrebare similară s-a pus și în problema 6 din Capitolul 7.

Problema 5

Preziceți structurile moleculare și lungimile legăturilor următoarelor halogenuri de siliciu: SiF_4, $SiCl_4$, $SiBr_4$ și SiI_4, presupunînd că raza covalentă a siliciului este 1,16 Å.

Răspuns

Legătura siliciului este descrisă ca fiind sp^3, iar legăturile sînt orientate tetraedric, ca în CF_4, așa cum se vede în Figura 17-4 din Manual. Lungimile prezise ale legăturilor sînt:

	Si—F	Si—Cl	Si—Br	Si—I
Raza siliciului	1,16 Å	1,16 Å	1,16 Å	1,16 Å
Raza halogenului	+0,72	+0,99	+1,11	+1,33
Lungimea calculată a legăturii	1,88 Å	2,15 Å	2,27 Å	2,49 Å
Lungimea experimentală a legăturii	(1,59 Å)	(2,01 Å)	(2,15 Å)	(2,43 Å)
Diferența	0,29 Å	0,14 Å	0,12 Å	0,06 Å

Remarcați tendința diferențelor între valorile prezise și cele experimentale. Această tendință poate fi explicată prin *diferența* energiilor de ionizare. Dife-

Scanned with OKEN Scanner

renţa foarte mare între E_1 a siliciului şi E_1 a fluorului implică un caracter ionic al legăturii, care tinde să întărească şi să scurteze legătura. Această diferenţă a energiilor de ionizare scade de la 224 kcal la F—Si la 53 kcal în cazul I—Si.

Problema 6

Explicaţi, pe baza sarcinii nucleare, de ce ionul de K^+ este mai mic decît ionul Cl^-, deşi cei doi ioni sînt izoelectronici (conţin acelaşi număr de electroni).

Răspuns

Aceşti doi ioni au acelaşi număr de electroni, în aceiaşi orbitali, însă sarcina nucleară mai mare a K^+ „trage" electronii mai aproape de nucleu şi, de aceea, ionul este mai mic decît Cl^-. Valorile razelor ionice sînt: K^+, 1,55 Å, Cl^-, 1,81 Å.

Problema 7

Poate fi folosit bromul, Br_2, în soluţie apoasă peutru a oxida ionul feros, Fe^{2+}, la ionul feric, Fe^{3+}? (Folosiţi Anexa 4). Poate fi folosit iodul, I_2, în soluţie apoasă, în loc de brom?

Răspuns

$$2\ I^- \longrightarrow I_2 + 2\ e^- \qquad E^\circ = -0{,}53 \text{ volţi}$$
$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^- \qquad E^\circ = -0{,}77 \text{ volţi}$$
$$2\ Br^- \longrightarrow Br_2 + 2\ e^- \qquad E^\circ = -1{,}06 \text{ volţi}$$

Deoarece Fe^{2+} se găseşte în tabelul conţinînd valorile E° înaintea Br_2, Fe^{2+} este compusul mai uşor oxidabil. La echilibru vor fi favorizaţi produşii de reacţie.

$$2\ Fe^{2+} + Br_2 \longrightarrow 2\ Fe^{3+} + 2\ Br^-$$

Deoarece Fe^{2+} se găseşte după I_2 în tabelul valorilor E°, I_2 este compusul mai uşor oxidabil, iar reacţia nu va avea loc într-o măsură apreciabilă. (De fapt, reacţia inversă reprezintă un procedeu practic de a reduce Fe^{3+} la Fe^{2+}).

Problema 8

Ce se va întîmpla dacă se barbotează F_2 printr-o soluţie 1 M de NaBr? Justificaţi răspunsul folosind valorile E°.

Răspuns

$$2\ Br^- \longrightarrow Br_2 + 2\ e^- \qquad E^\circ = -1{,}06 \text{ volţi}$$
$$H_2O \longrightarrow 1/2\ O_2(g) + 2\ H^+ + 2\ e^- \qquad E^\circ = -1{,}23 \text{ volţi}$$
$$2\ F^- \longrightarrow F_2 + 2\ e^- \qquad E^\circ = -2{,}87 \text{ volţi}$$

Pe baza valorilor E°, fluorul poate oxida fie Br^-, fie H_2O, formînd Br_2 şi O_2. Este de aşteptat să se producă ambele aceste reacţii, însă cantităţile relative vor depinde de condiţiile de reacţie.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 9

Folosiți valorile $E°$ pentru a prezice procesul care va avea loc la adăugarea de clor într-o soluție 1 M de Br^- sau de I^-. Ce se va întîmpla dacă se adaugă Br_2 la o soluție 1 M de I^-? Care halogen se oxidează și care se reduce în fiecare caz?

Răspuns

$$Cl_2 + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Cl^- \qquad E° = \ \ 1{,}36 \text{ volți}$$
$$2\ Br^- \longrightarrow Br_2 + 2\ e^- \qquad E° = -\ 1{,}06 \text{ volți}$$

$$Cl_2 + 2\ Br^- \rightleftharpoons 2\ Cl^- + Br_2 \qquad E° = +\ 0{,}30 \text{ volți}$$

Cl_2 se va reduce la Cl^-, oxidînd astfel 2 Br^- la Br_2. Se va forma brom. Aceleași ecuații sînt valabile pentru fiecare pereche:

$$Cl_2 + 2\ I^- \rightleftharpoons 2\ Cl^- + I_2 \qquad E° \text{ global} = 0{,}83 \text{ volți}$$
$$Br_2 + 2I^- \rightleftharpoons 2\ Br^- + I_2 \qquad E° \text{ global} = 0{,}53 \text{ volți}$$

Problema 10

Scrieți o ecuație și stabiliți coeficienții pentru reacția ionilor dicromat și iodură în soluție acidă. Determinați pe $E°$ pentru reacția:

$$Cr_2O_7^{2-} + I^- + H^+ \text{ formează } Cr^{3+} + I_2 + H_2O$$

Răspuns

Folosind tabelul cu valorile $E°$ ale semireacțiilor găsim:

$$14\ H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6\ e^- \longrightarrow 7\ H_2O + 2\ Cr^{3+} \qquad E° = +\ 1{,}33 \text{ volți}$$
$$3(2\ I^- \longrightarrow I_2 + 2\ e^-) \qquad E° = -\ 0{,}53 \text{ volți}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\ I^- + 14\ H^+ \rightleftharpoons 2\ Cr^{3+} + 3\ I_2 + 7\ H_2O \qquad E° = +\ 0{,}80 \text{ volți}$$

Problema 11

Stabiliți coeficienții ecuației pentru reacția iodului cu ionul tiosulfat:

$$I_2 + \underset{\substack{\text{ion}\\\text{tiosulfat}}}{S_2O_3^{2-}} \quad \text{formează} \quad \underset{\substack{\text{ion}\\\text{tetrationat}}}{S_4O_6^{2-}} + I^-$$

Care este numărul de oxidare al sulfului în ionul tetrationat?

Răspuns

Coeficienții ecuației se pot stabili printr-un calcul simplu:

$$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2\ I^-$$

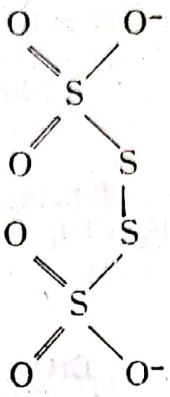
Scanned with OKEN Scanner

Numărul de oxidare al sulfului în $S_4O_6^{2-}$ este

$$4(\text{Nr. ox. S}) + 6(-2) = -2$$

$$\text{Nr. ox. S} = \frac{-2 + 12}{4} = \frac{10}{4} = 2{,}5$$

Numărul de oxidare fracționar poate fi luat ca o indicație că nu toți atomii de sulf din tetrationat sînt identici. Se crede că ionul are structura



care conține două feluri de atomi de sulf.

Problema 12

Cîte grame de iod se pot forma din 20,0 g de KI prin oxidare cu clorură ferică ($FeCl_3$)? Determinați pe $E°$.

Răspuns

$2\ I^- \longrightarrow I_2 + 2\ e^-$ $\qquad E° = -0{,}53$ volți

$2\ Fe^{3+} + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Fe^{2+}$ $\qquad E° = +0{,}77$ volți

---

$2\ I^- + 2\ Fe^{3+} \rightleftharpoons I_2 + 2\ Fe^{2+}$ $\qquad E° = +0{,}24$ volți

$$\text{moli KI} = \frac{\text{grame}}{\text{grame/mol}} \qquad 20{,}0 \times \frac{1}{166} = 0{,}120 \text{ moli KI}$$

$$(\text{moli KI})\left(\frac{\text{moli } I_2}{\text{mol KI}}\right) \qquad 0{,}120 \times 1/2 = 0{,}0600 \text{ moli } I_2$$

$$(\text{moli } I_2)\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) \qquad 0{,}0600 \times 254 = 15{,}3 \text{ g } I_2$$

Problema 13

Stabiliți coeficienții ecuației pentru reacția dintre SO_2 și I_2 în soluție acidă formînd SO_4^{2-} și I^-. Calculați pe $E°$. Din principiul lui Le Chatelier preziceți efectul asupra lui $E°$ în această ecuație, dacă se folosește $[H^+] = 10^{-7}\ M$ în loc de $[H^+] = 1\ M$.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

$SO_2(g) + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ e^- + SO_4^{2-} + 4\ H^+$ $\quad E^\circ = -0{,}17$ volți

$I_2 + 2\ e^- \longrightarrow 2\ I^-$ $\quad E^\circ = +0{,}53$ volți

---

$SO_2(g) + 2\ H_2O + I_2 \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 4\ H^+ + 2\ I^-$ $\quad E^\circ = +0{,}36$ volți

Conform principiului lui Le Chatelier, reducerea concentrației unui produs de reacție mărește tendința de formare a produșilor de reacție. Deci, E global va avea o valoare pozitivă și mai mare în H^+ diluat.

Problema 14

Care este numărul de oxidare al halogenilor în fiecare din următoarele specii: HF, $HClO_2$, HIO_3, BrO_3^-, F_2, ClO_4^-?

Răspuns

HF	Nr. ox. $= -1$	BrO_3^-	Nr. ox. $= +5$
$HClO_2$	Nr. ox. $= +3$	F_2	Nr. ox. $= 0$
HIO_3	Nr. ox. $= +5$	ClO_4^-	Nr. ox. $= +7$

Problema 15

Mai jos sînt prezentate comparativ semireacțiile pentru iod și clor:

$1/2\ I_2 + 3\ H_2O \longrightarrow IO_3^- + 6\ H^+ + 5\ e^-$ $\quad E^\circ = -1{,}195$ volți

$1/2\ Cl_2 + 3\ H_2O \longrightarrow ClO_3^- + 6\ H^+ + 5\ e^-$ $\quad E^\circ = -1{,}47$ volți

(a) Care este agentul de oxidare mai energic, iodatul, IO_3^-, sau cloratul, ClO_3^-?

(b) Stabiliți coeficienții ecuației pentru reacția dintre ionul clorat și I^- din care să rezulte I_2 și Cl_2.

Răspuns

(a) Ionul clorat este un agent de oxidare mai puternic decît ionul iodat, deoarece E° pentru Cl_2, ClO_3^- este mai negativ decît pentru I_2, IO_3^-.

(b) $5(2\ I^- \longrightarrow I_2 + 2\ e^-)$

$2(ClO_3^- + 6\ H^+ + 5\ e^- \longrightarrow 1/2\ Cl_2 + 3\ H_2O)$

$10\ I^- + 2\ ClO_3^- + 12\ H^+ \rightleftharpoons 5\ I_2 + Cl_2 + 6\ H_2O$

Problema 16

Două semireacții în care participă clorul sînt:

$2\ Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2\ e^-$ $\quad E^\circ = -1{,}36$ volți

$Cl_2 + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ HOCl + 2\ H^+ + 2\ e^-$ $\quad E^\circ = -1{,}63$ volți

Scanned with OKEN Scanner

(a) Stabiliți coeficienții ecuației în care se produce disproporționare oxido-reductivă a Cl_2 la ionul clorură și acid hipocloros, HClO.

(b) Care este numărul de oxidare al clorului în fiecare din aceste specii conținînd clor?

(c) Care este $E°$ al reacției?

(d) Explicați, pe baza principiului lui Le Chatelier, de ce această reacție de disproporționare are loc în soluție $[OH^-] = 1\ M$ și nu în soluție de $[H^+] = 1\ M$.

Răspuns

(a) Inversînd prima reacție rezultă:

$$Cl_2 + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Cl^- \qquad E° = +1{,}36 \text{ volți}$$
$$Cl_2 + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ HOCl + 2\ H^+ + 2\ e^- \qquad E° = -1{,}63 \text{ volți}$$

$$2\ Cl_2 + 2\ H_2O \rightleftharpoons 2\ Cl^- + 2\ HOCl + 2\ H^+$$

sau

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons Cl^- + HOCl + H^+ \qquad E° = -0{,}27 \text{ volți}$$

(b) Cl_2 (număr de oxidare = 0); Cl^- (număr de oxidare = −1); HOCl (număr de oxidare = +1).

(c) $E° = -0{,}27$ volți

(d) Modificînd concentrația lui H^+ de la 1 M la 10^{-14} M (valoarea corespunzătoare a unei soluții de OH^- 1 M) crește tendința de formare a produșilor de reacție, astfel încît să compenseze parțial eliminarea lui H^+. Echilibrul este deplasat în favoarea produșilor de reacție.

Problema 17

În fiecare din următoarele grupe, alegeți care substanță corespunde cel mai bine condiției specificate?

(a) Cel mai tare acid	HOCl, HOClO, $HOClO_2$
(b) Cel mai voluminos atom	F, Cl, Br, I
(c) Cea mai mică energie de ionizare	F, Cl, Br, I
(d) Cel mai bun agent reducător	F^-, Cl^-, Br^-, I^-
(e) Cel mai slab acid	HF, HCl, HBr, HI
(f) Cea mai puternică legătură de hidrogen	HF, HCl, HBr, HI

Răspuns

(a) $HClO_3$ ($HOClO_2$); explicația dată în paragraful 19-4.

(b) I; explicația dată în paragraful 19-2.

(c) I; explicația dată în paragraful 19-1.

(d) I^-; explicația dată în paragraful 19-3.

Scanned with OKEN Scanner

(e) HF; explicația dată în Anexa 3 din Manual.
(f) HF; explicația dată în Capitolul 10 din Manual.

Punctul (f) ar putea fi mai dificil pentru elevi. Cei mai buni elevi ar putea afla răspunsul corect comparînd Figura 10-6 din Manual, p. 186.

Problema 18

Descrieți două proprietăți comune ale tuturor halogenilor și explicați de ce halogenii manifestă aceste proprietăți comune.

Răspuns

(a) Halogenii se prezintă ca molecule biatomice în fază gazoasă. Aceasta se explică observînd că fiecare atom are un electron neîmperecheat. Doi atomi își pot cupla acești electroni neîmperecheați, formînd astfel o legătură covalentă. Prin această cuplare se completează toți orbitalii de valență fără a folosi și nivele de energie superioară și, deci, moleculele sînt biatomice, nu triatomice etc.

(b) Toți halogenii formează compuși de tipul MX, în care M este un metal alcalin, iar X este un halogen. Acest lucru este posibil deoarece fiecare atom de metal alcalin poate ceda un electron (căpătînd configurația electronică a unui gaz rar), iar fiecare atom de halogen poate accepta un electron, căpătînd, de asemenea, configurația electronică a unui gaz rar. Deci, un atom de metal alcalin satisface un atom de halogen.

(c) Toți halogenii formează legături covalente cu hidrogenul și carbonul. Explicația acestui lucru se bazează, de asemenea, pe posibilitatea de a cupla electronii fără să folosească orbitali de energie superioară, în afara celor ocupați de electronii atomului.

(d) Toți halogenii formează compuși cu metalele alcaline (și cu alte metale). Toți acești compuși formează solide ionice. Explicația este cea dată la punctul (b); în plus, configurația electronică a gazului rar are o simetrie sferică. Aceasta permite formarea de legături nedirijate (adică ionice).

(e) Toți halogenii au o anumită capacitate de oxidare. Această proprietate este rezultatul afinității lor pentru electroni.

(f) Toți halogenii pot deveni gazoși la temperaturi destul de scăzute. Acesta este rezultatul structurilor lor moleculare (și nu a unor structuri ionice sau de rețea covalentă). Capacitatea lor limitată de a forma legături determină structura lor simplă.

Problema 19

Cîte grame de SiO_2 vor reacționa cu $5{,}00 \times 10^2$ ml de HF 1,00 M pentru a forma SiF_4?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

$$SiO_2 + 4\ HF \rightleftharpoons SiF_4 + 2\ H_2O$$

$$\left(\frac{\text{ml}}{\text{ml/litru}}\right)\left(\frac{\text{moli}}{\text{litru}}\right)$$

$$\left(\frac{5{,}00 \times 10^2}{1\,000/1}\right)(1{,}00) = 0{,}500 \text{ moli HF}$$

$$(\text{moli HF})\left(\frac{\text{moli } SiO_2}{\text{mol HF}}\right)$$

$$0{,}500 \times 1/4 = 0{,}125 \text{ moli } SiO_2$$

$$(\text{moli } SiO_2)\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)$$

$$0{,}125 \times 60{,}1 = 7{,}51 \text{ g } SiO_2$$

Problema 20

O soluție apoasă care conține 0,10 *M* HF este disociată 8%. Care este valoarea lui K_a?

Răspuns

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = \frac{(0{,}008)^2}{(0{,}10 - 0{,}008)} = \frac{64 \times 10^{-6}}{9{,}2 \times 10^{-2}} = 6{,}9 \times 10^{-4}$$

Aceasta este problema 27 din Capitolul 14.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 20

ELEMENTELE TRANZIȚIONALE DIN PERIOADA A PATRA

SCOP ȘI METODICĂ

Tratați acest capitol ca un material nou, din punctul de vedere al părții descriptive, și ca un material vechi, din punct de vedere al legilor chimice. Deși elementele studiate sînt noi, capitolul poate reprezenta o valoroasă recapitulare a legilor chimiei. Scoateți cît mai mult în evidență principiile; evitați ca partea descriptivă să le estompeze.

Prima parte a acestui capitol aplică principiile învățate mai înainte despre configurația electronică a orbitalilor *d*. Ionii complecși se tratează mult mai pe larg decît înainte, dezvoltînd noțiunile tratate anterior despre forma moleculară și legătura sa cu configurația electronică. Restul capitolului, ocupîndu-se cu proprietățile specifice ale elementelor tranziționale, dă posibilitatea de a se insista asupra regularităților.

Capitolul își propune să arate elevului:

(1) regularitățile prezentate de elementele cu electroni în orbitali de valență *d*;

(2) natura ionilor complecși și a compușilor complecși;

(3) relația între anumite proprietăți specifice ale elementelor tranziționale și unele dintre teoriile chimice învățate.

REZUMAT

Se definesc elementele tranziționale și se examinează configurația lor electronică (20-1). În paragraful 20-2 se discută proprietățile comune ale elementelor tranziționale.

Se cercetează diversitatea stărilor de oxidare și tipurile de compuși formați, luînd cromul ca exemplu (20-3).

Se tratează ionii complecși și geometria lor (20-4, 20-5).

Se face o scurtă referire la complecșii naturali (20-6).

Elementul tranzițional cu cele mai multe utilizări este fierul. Paragraful 20-7 cuprinde o discuție a obținerii și utilizărilor sale.

NOȚIUNI NOI

Acest capitol își propune să demonstreze utilizarea noțiunilor învățate mai înainte.

Scanned with OKEN Scanner

PROGRAM ŞI MATERIALE AJUTĂTOARE

Timp sugerat—7 zile

Paragraful din text	Tema şi alte lucrări	Exerciţii	Probleme		
			Uşoare	Medii	Grele
20-1	Configuraţiile electronice	1, 2	1	2, 3	
20-2	Unele proprietăţi şi regularităţi	3		8, 10	
20-3	Unii compuşi ai cromului			9	
20-4	Ionii complecşi			16	
20-5	Geometria ionilor complecşi Exp. 43. Schimbul de anioni		4	5—7	11
20-6	Complecşii găsiţi în natură Exp. 44. Prepararea unei sări complexe				
20-7	Fierul, calul de bătaie al metalelor		12, 17	13—15	

Experienţele 45 şi 46 sînt la alegere; vezi p. 610

TRATARE

Prezentaţi acest capitol în primul rînd ca o extindere a cunoştinţelor anterioare şi în al doilea rînd din punct de vedere al chimiei descriptive.

Dintre noţiunile studiate mai înainte, cele mai importante (pentru acest capitol) sînt:

Configuraţia electronică
Energia de ionizare
Geometria moleculelor
Izomeria
Echilibrul
Teoria acid-bază

Mai puţin importante pentru acest capitol sînt:

Oxidare-reducere
Viteza de reacţie
Energia în reacţii

20—1. Configuraţiile electronice

Diagrama orbitalilor, Figura 20-1 din Manual, vă ajută să înţelegeţi folosirea orbitalilor 3*d*. Exerciţiile 20-1 şi 20-2 vor ajuta la recapitularea structurii electronice. Orbitalii *d* sînt oarecum „îngropaţi" şi prin urmare electronii plasaţi în aceşti orbitali nu sînt uşor accesibili. Aceasta înseamnă că ei nu ocupă un spaţiu „nou" la exteriorul atomului. Aceasta ajută să se înţeleagă şi să se explice raza atomică aproape constantă întîlnită la elementele tranziţionale. Numărul de electroni de valenţă este stabilit de energia necesară pentru a-i elimina, iar electronii *d* „îngropaţi" au un efect redus asupra acestei energii.

Scanned with OKEN Scanner

20–2. Unele proprietăți și regularități ale elementelor tranziționale din perioada a patra

Arătați că tendințele manifestate se supun celor învățate înainte, cunoscîndu-se poziția „îngropată" a electronilor *d*. Problema 8 și exercițiul 20-3 ajută să se demonstreze care sînt aceste tendințe.

20–3. Unii compuși ai cromului

Acest paragraf dă o anumită idee asupra varietății compușilor formați de elementele tranziționale. Tabelul 20-3 arată același lucru pentru oxizi. Fiți atenți la apariția frecventă a numerelor de oxidare +2 și +3. Corelați-le cu numărul de electroni de valență ai elementelor de la Sc la Cr sau Mn și electronii de valență *neîmperecheați* din a doua jumătate a perioadei. Unul sau doi electroni pot fi promovați pe nivelul 4*p*, dar, de obicei, nu mai mulți.

20–4. Ioni complecși

Veți observa că în Manual, la p. 423, și mai departe în cursul capitolului, unii compuși sînt dați fără a-i denumi. Omiterea este deliberată și făcută pentru a nu începe o discuție prea lungă a nomenclaturii anorganice. Denumirile compușilor sînt:

$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$	triclorură de hexaammincrom(III)
$[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$	diclorură de cloropentaammincrom(III)
$[Cr(NH_3)_4Cl_2]Cl$	clorură de diclorotetraammincrom(III)
$[Cr(NH_2)_3Cl_3]$	triclorotriammincrom(III)
K_3CrF_6	hexafluorocromat(III) de potasiu
$Na_3Cr(CN)_6$	hexacianocromat(III) de sodiu
$KCr(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$	sulfat dublu de crom-potasiu cu 12 molecule de apă, „alaun de crom"

Denumirile unor astfel de compuși vor interesa probabil doar pe cîțiva elevi; de aceea este preferabil ca întreaga clasă să se concentreze asupra altor aspecte ale ionilor complecși.

20–5. Geometria ionilor complecși

În tratarea acestui paragraf ar putea fi utilă o scurtă recapitulare a corpurilor geometrice solide. În special, va trebui prezentat octaedrul și tetraedrul; octaedrul are opt fețe triunghiulare; tetraedrul are patru fețe triunghiulare. Rețineți că există numai șase (*nu* opt) colțuri într-un octaedru și patru într-un tetraedru. Corelați aceste forme cu numărul de coordinație (reamintiți Experiența 38) și cu reprezentările orbitalilor d^2sp^3 și sp^3 (vezi paragraful *Discutarea principiilor de bază* pentru forma orbitalilor *d*). Complecșii $CrCl_3$—amoniac din Manual (p. 402) pot fi cel mai bine ilustrați prin modele.

Scanned with OKEN Scanner

referindu-vă și la Figura 20-3 din Manual. Compusul $Cr(NH_3)_6Cl_3$ are o structură în care cei trei ioni Cl^- sînt slab atașați. Acesta este un cation complex. Dacă participă mai puține molecule de NH_3, ionii de clor se apropie de structura complexului și sînt mai strîns legați. Acești ioni clorură mai strîns legați nu precipită cu Ag^+.

Discutarea geometriei ionilor începe cu numărul de coordinație — numărul de atomi din imediata vecinătate. Grupele legate de atomul central nu se găsesc în mod obligatoriu la aceeași distanță de el. Acest efect este observat chiar și la o moleculă simplă ca Al_2Cl_6 și se explică prin vecinătatea electronică diferită — deci distanțe de legătură diferite. În Al_2Cl_6, fiecare Al este înconjurat de patru atomi de clor apropiați, într-un aranjament tetraedric. Cei patru atomi de clor exteriori se găsesc la 2,06 Å de atomul de Al; cei doi atomi de clor centrali sînt la o distanță de 2,21 Å de atomul de Al. Numărul de coordinație al aluminiului este 4.

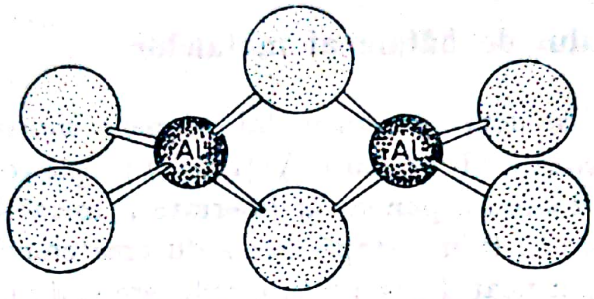


Fig. 20-1. Structura Al_2Cl_6

Să luăm un alt exemplu. Ionul dicromat poate fi considerat ca fiind constituit din două tetraedre unite printr-unul din colțuri (vezi Figura 20-2 din Manual, p. 423). Distanța O—Cr marginală este 1,63 Å, iar distanța O—Cr din legăturile Cr—O—Cr este 1,91 Å.

O parte din materialul prezentat discută modelele unor complecși simpli. Se menționează fie lungimile legăturilor, fie unghiurile corespunzătoare. Aranjamentele ar fi mai clare dacă s-ar construi un model cu bile, astfel încît să se poată vedea ionul central. Dacă puteți face acest lucru, insistați asupra faptului că bețișoarele nu reprezintă legături.

Principalele forme ale complecșilor sînt: liniară (legătură sp); plan-pătratică (dsp^2); tetraedrică (sp^3) și octaedrică (d^2sp^3). Doar a doua și ultima formă sînt noi. Ilustrați aceste forme cu modelele descrise în paragraful *Discutarea principiilor de bază*.

Insistați asupra faptului că legătura din complecși nu este diferită de tipurile de legături pe care elevul le-a mai studiat. Diversele aranjamente stabile există pentru că electronii găsesc poziții favorabile energetic între două nuclee. Ca și la moleculele și ionii mai simpli, tipurile limită poartă numele de legături covalente și ionice. În ionii complecși reali nu întîlnim numai aceste tipuri, ci și unele intermediare, cu caracter parțial ionic. Situația în ansamblu nu este diferită de cea descrisă în capitolul 10. Prezența orbitalilor d nu creează tipuri noi de legături, ci doar forme noi, așa cum s-a menționat mai înainte.

Urmează

Experiența 43 SEPARAREA IONILOR DE FIER, COBALT ȘI NICHEL CU O RĂȘINĂ SCHIMBĂTOARE DE ANIONI

Scanned with OKEN Scanner

20—6. Complecşi întîlniţi în natură

Multe reacţii din chimia plantelor şi animalelor implică ioni complecşi, însă exemplele date sînt probabil suficiente pentru elev la acest nivel. Exemplul otrăvirii cu CO din Manual, p. 428, oferă o bună ocazie de a recapitula principiile echilibrului.

Urmează

Experienţa 44 PREPARAREA UNEI SĂRI COMPLEXE

20—7. Fierul, calul de bătaie al metalelor

Acest paragraf se ocupă cu un metal de mare importanţă şi, de aceea, necesită mai mult efort decît celelalte. Veţi folosi prepararea fierului ca exemplu al metodelor uzuale de punere în libertate a metalelor din minereurile de oxizi corespunzători. Prima etapă este reducerea chimică rezultînd metalul, care este apoi purificat de agentul de reducere şi de prezenţa oricărui fel de „zgură" nedorită care s-ar putea forma. În final, forma pură este impurificată în mod controlat pentru a obţine proprietăţile dorite — formarea aliajelor.

Proprietăţile elementelor tranziţionale din perioadele a cincea şi a şasea

Tabelele 20-1 şi 20-2 prezintă unele date ale elementelor tranziţionale din perioadele a cincea şi a şasea ale Tabelului Periodic şi vă oferă posibilitatea de a verifica puterea de observaţie a elevilor; se pot vedea uşor corelaţiile între termenii dintr-o coloană.

Se poate folosi o diagramă de orbitali pentru a corela energia de ionizare şi raza atomică cu configuraţia electronică. „Contracţia" razei atomice rezultă din acţiunea unui număr mai mare de protoni asupra electronilor din orbitalii avînd dimensiuni (mai mult sau mai puţin) fixe. Razele ionice manifestă aceeaşi tendinţă, dar într-o măsură mai limitată.

Experienţe la alegere

Experienţele următoare pot fi folosite după cum doriţi, fie pentru proiectele elevilor, fie pentru lucrările de laborator ale clasei.

Experienţa 45. Prepararea dicromatului de potasiu.

Experienţa 46. Prepararea alaunului de crom.

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL 20-1

Unele proprietăți ale elementelor tranziționale din perioada a cincea

Element	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Numărul atomic	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Raza atomică* (Å)	1,80	1,57	1,47	1,40	1,36	1,33	1,34	1,37	1,44	1,48
Energia de ionizare (kcal/mol)	149	159	—	169	—	177	177	191	173	206
Densitate (g/cm³)	4,34	6,54	8,58	10,2	11,5	12,3	12,42	12,03	10,5	8,64
p.t. (°C)	1 500	2 100	1 950	2 600	2 140	2 400	1 966	1 555	960	324
p.f. (°C)	—	3 600	5 100	4 800	—	4 200	3 900	3 170	1 980	767
Raza ionică a M^{4+}(Å)	1,06 (3+)	0,87	0,69	0,68	—	0,63	0,68 (3+)	—	1,13 (1+)	1,03 (2+)
$E°$ (volți) $M \longrightarrow M^{2+} + 2\ e^-$	—	—	1,1 (3+)	0,2 (3+)	—	—	−0,8 (3+)	−0,987**	−1,389	+0,40

Notă: Valorile E^0 (în soluție acidă) sînt luate din W.M. Latimer, *Oxidation Potentials* (Potențiale de oxidare), Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1952).

* Pentru număr de coordinație 12 (cîteva valori au fost corectate)

** $HClO_4$ 4 *M*.

TABELUL 20-2

Unele proprietăți ale elementelor tranziționale din perioada a șasea

Element	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Numărul atomic	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80
Raza atomică (Å)	1,86	1,57	1,47	1,4	1,38	1,35	1,35	1,37	1,44	1,60
Energia de ionizare (kcal/mol)	129	—	—	186	—	200	207	204	211	238
Densitate (g/cm³)	6,18	13,31	16,69	19,1	20,9	22,7	22,65	21,45	19,3	13,5
p.t.(°C)	826	2 300	3 010	3 400	3 150	2 700	2454	1 774	1 063	−39
p.f.(°C)	—	5 200	6 000	5 700	—	4 600	4 500	3 800	2 700	357
Raza ionică a M^{4+}(Å)	1,04 (3+)	0,84	0,68 (5+)	0,68	—	0,63	0,63	—	—	1,12 (2+)
$E°$(volți) $M \longrightarrow M^{2+}+2\ e^-$	2,52 (3+)	—	—	0,11 (3+)	−0,3	−0,85	−1,1	−1,2	−1,50 (3+)	−0,79

Notă: Valorile $E°$ (în soluție acidă) sînt luate din W. M. Latimer, *Oxidation Potentials* (Potențiale de oxidare), Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1952).

Ele nu fac parte integrantă din capitol, dar sînt legate de materialul prezentat.

Experiența 35: Coroziunea fierului, este legată de paragraful 20-7. Dacă nu a fost făcută în Capitolul 15, atunci este foarte potrivită cu acest capitol.

Scanned with OKEN Scanner

MATERIAL SUPLIMENTAR

Cărți

F.A. Cotton și G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry* (Chimie anorganică), Interscience Publishers, N.Y., 1966. O carte bună ca sursă de informații pentru profesori. Capitolele despre orbitali și teoria cîmpului liganzilor prezintă un tratament nematematizat.

DISCUTAREA PRINCIPIILOR DE BAZĂ

Discuția din acest capitol este axată pe cinci direcții. Ordinea lor este următoarea:

Complecși — definiție și punere în evidență
Orbitali *d*
Modele de ioni complecși
Schimbul ionic
Complecși amfoteri

Complecși — definiție și punere în evidență

Pentru majoritatea scopurilor pe care ni le-am propus este suficient să definim un ion complex ca *un ion conținînd un atom central* de care sînt legați alți atomi*. De obicei, atomul central este un element metalic. Dacă această definiție este menționată după paragraful 20-5 (despre geometrie) atunci sensul expresiei „central" va fi foarte clar. Nu încercați să dați o definiție rigidă, deoarece nu există nici una acceptată în general. Cel mai frecvent și mai utilizat este sulfatul, azotatul și alți cîțiva ioni care nu fac parte din clasa complecșilor, deși pot fi foarte bine incluși și aceștia.

După ce s-au identificat ionii complecși, s-au inventat forțe speciale pentru a-i explica. Teoriile despre legături de la acea vreme nu puteau explica existența ionilor complecși. Informații structurale suplimentare și progresele făcute în teoria legăturii au infirmat necesitatea unor teorii speciale. Legăturile din complecși se explică prin același tip de întrepătrundere a orbitalilor și de împerechere a electronilor care au fost folosite în acest curs pentru compușii mai simpli (Capitolul 10).

Complecșii pot fi puși în evidență printr-o serie de metode, deși dovada cea mai convingătoare este mai dificil de găsit. Următoarea listă enunță pe scurt unele metode.

Difracția razelor X. Pentru solide acesta este testul cel mai convingător. Metoda este complicată și nu spune nimic despre ceea ce se petrece în soluție. Metoda dă însă informații foarte precise asupra structurii. Metoda furnizează dimensiunile modelelor de tipul celor discutate la p. 614.

---

* Reamintiți că un atom poate fie să aibă sarcină, fie să fie neutru. Folosind această convenție ne putem referi la *atomul* de Mn din $KMnO_4$ fără să specificăm dacă este neutru sau cu sarcină.

Scanned with OKEN Scanner

Integralitatea ionilor. Ionii complecși au o „integralitate" în reacții, tot așa cum grupele funcționale organice au o integralitate de schelet.

Proprietăți coligative. Conductibilitatea, presiunea osmotică, temperatura de congelare etc. pot furniza dovezi asupra numărului de particule rezultate dintr-o unitate.

Electroliza. Dacă un element, care formează în mod normal un ion pozitiv, se concentrează la electrodul pozitiv (și nu la cel negativ) există posibilitatea ca elementul să facă parte dintr-un anion complex.

Schimbarea culorii. Exemplul obișnuit este cel al $CuSO_4$ alb care devine albastru cînd se adaugă apă. Complexul apă-cupru conferă culoarea. Această metodă este o indicație utilă, deși aproximativă, după ce o altă dovadă mai precisă a confirmat existența unui complex.

Orbitali *d*

Legătura prezentată de elementele tranziționale impune utilizarea orbitalilor *d*. Ca și orbitalii *s* și *p*, ei reprezintă volume în care este cel mai probabil să se găsească electronii. O legătură se poate reprezenta printr-o întrepătrundere a doi orbitali (ca în Capitolul 16). Această întrepătrundere creează o zonă de densitate electronică ridicată și prin urmare o zonă spre care sînt atrase nucleele.

Orbitalii *d* sînt reprezentați de obicei ca în cele cinci diagrame din Figura 20-2.

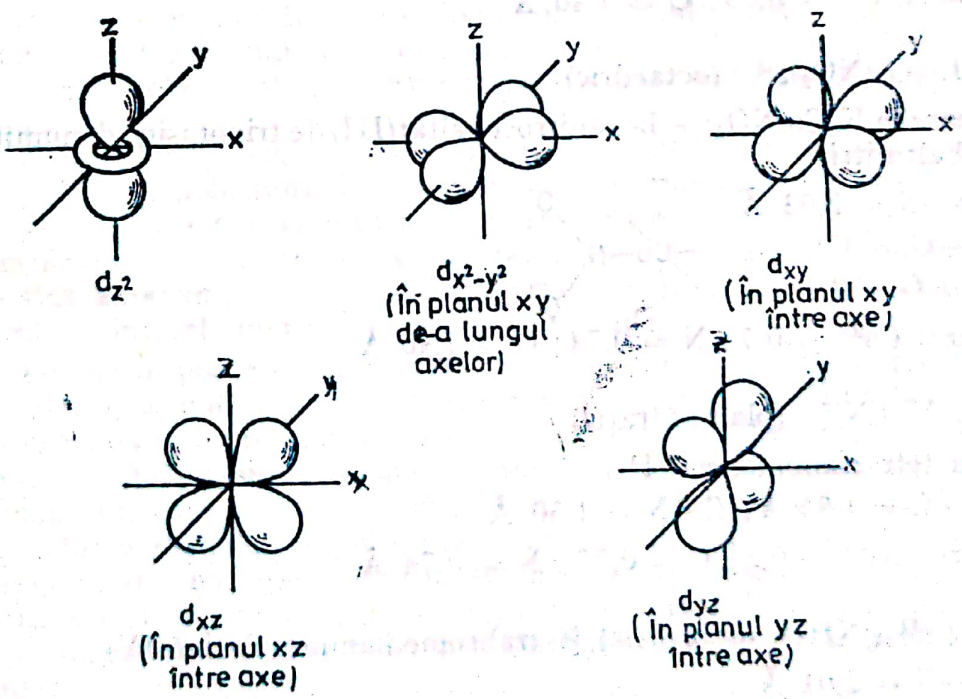


Fig. 20-2. Diagrama schematică a orbitalilor *d*

Notă: Fiecare diagramă reprezintă *un* orbital *d* care poate conține numai doi electroni. Unele din aceste diagrame pot produce confuzii semănînd cu

Scanned with OKEN Scanner

doi orbitali p, mai ales orbitalul $d_{x^2-y^2}$. Referiți-vă la articolele lui De Vault (menționate la p. 233) și la Figura 9-3 (p. 231) pentru informații asupra energiei orbitalilor $3d$ și cum variază energia cu numărul atomic.

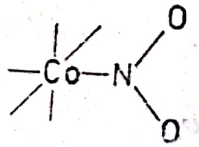
Modele de ioni complecși

Unii elevi ar putea fi interesați asupra dimensiunii și aspectului acestor substanțe complexe. O sursă bună de informații, de unde s-au luat exemplele care urmează, este cartea *Interatomic Distances* (Distanțe interatomice) și suplimentul editat de L.E. Sutton, The Chemical Society, London (1958). Alte lucrări pe care le recomandăm sînt: A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry* (Chimie anorganică structurală), Oxford, Clarendon Press (1962) și L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* (Natura legăturii chimice), Cornell University Press (1960). Razele atomice sînt luate din cartea lui Pauling.

I. $(AlF_6)^{3-}$ (octaedric)
distanța Al—F = 1,81 Å
apare în Na_3AlF_6 — hexafluoroaluminat(III) de trisodiu
Raze: $Al^{3+} = 0,50$; $F^- = 1,36$ Å

II. $(VO_4)^{3-}$ (tetraedric)
V—O = 1,86 Å
apare în $BiVO_4$ (vanadat de bismut)
Raze: $V^{5+} = 0,59$; O = 1,40 Å

III. $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ (octaedric)
apare în $K_3Co(NO_2)_6$—hexanitrocobaltat(III) de tripotasiu; denumit uzual cobaltinitrit
Co—N = 2,03 Å
N—O = 1,1
O ... O = 2,1



Raze: $Co^{3+} \sim 0,7$; N = 0,74; O = 1,40 Å

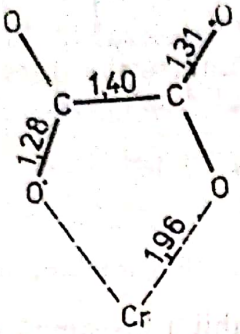
IV. $Ni(CN)_4^{2-}$ (plan-pătratic)
[ion tetracianonichelat(IV)]
Ni—C = 1,95 Å; C—N = 1,30 Å
Raze: $Ni^{4+} \sim 0,5$; C = 0,77; N = 0,74 Å

V. $PtBr_4(NH_3)_2$ (octaedric) [tetrabromodiamminplatină(IV)]
Pt—N = 2,01 Å
Pt—Br = 2,44 Å
N—H = 1,01 (∢ H—N—H = 107°)
Raze: $Pt^{4+} = 1$ (calculat); $Br^- = 1,85$; N = 0,74; H = 0,34 Å

Scanned with OKEN Scanner

VI. $[Pd(NO_2)_4]^{2-}$ (plan-pătra ic) [ion tetranitropaladat(II)]
Pd—N = 2,10 Å (∢N—Pd—N = 90°; ∢Pd—N—O = 112°)
N—O = 1,14 Å (∢O—N—O = 136°)
Raze: Pd^{2+} = 0,86; N = 0,74; O = 1,40 Å

VII. $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ (octaedric) [ion *tris*(oxalato)cromat(III)]
Grupa oxalat este plană și are dimensiunile indicate.



Raze	
Cr^{3+}	0,65 Å
C	0,77
O	1,40

Acest complex ilustrează o grupă complexantă „bidentată" (cu doi dinți). Sînt cunoscute molecule organice cu trei, patru și șase grupări complexante.

Schimbul ionic

Schimbul ionic este un proces de importanță practică foarte mare. Denumirea sa se explică de la sine. Ionii dintr-o soluție sînt schimbați (adsorbiți) cu alți ioni din mediul care efectuează schimbul. Acest mediu este de obicei un polimer solid conținînd grupări polare, care acționează drept centre de schimb ionic.

Unii polimeri schimbători (rășini) sînt substanțe organice — fie naturale (celuloză, poliamide din mătase sau materiale din cărbuni) care au fost tratate pentru a realiza (sau a li se mări) adsorbția ionilor, fie polimeri sintetici formați din monomeri conținînd grupările dorite. Unii schimbători de ioni sînt anorganici — de obicei minerale de silicați sau aluminați. Argilele și zeoliții sînt cele mai reprezentative exemple.

Polimerul poate fi considerat ca un ion enorm de un anumit tip (cation sau anion), avînd pe suprafața sa mulți ioni mici solubili din tipul opus. Clasificările de *rășini anionice* și *rășini cationice* sînt făcute după natura ionului mic, solubil. Rășinile anionice schimbă anioni. Acest schimb este un proces de echilibru, care este supus principiilor echilibrului, expuse în Capitolul 13. Regenerarea rășinilor implică schimbarea mediului înconjurător astfel încît să favorizeze una dintre stările echilibrului în dauna celeilalte. Pentru a ilustra aceasta să considerăm rășina cationică HR, în care R este un centru de pe rășină care cedează un proton. Schimbul Ca^{2+} cu protonul se scrie atunci:

$$2\,HR + Ca^{2+} = Ca(R)_2 + 2\,H^+$$

Cu o rășină „bună", îndepărtarea Ca^{2+} din soluție va fi de fapt totală, iar constanta de echilibru a reacției de mai sus va avea o valoare ridicată. Mărind

însă concentrația ionilor H^+ (prin „regenerarea" cu acid), reacția este inversată, se reface starea inițială a schimbătorului și Ca^{2+} este eliminat în soluția de spălare.

Principala utilizare a rășinilor schimbătoare de ioni este la tratamentul apei. Principalul exemplu la scară industrială este dedurizarea apei (schimbul Ca^{2+} și Mg^{2+} cu Na^+). În laborator se întîlnesc mai frecvent rășini mixte folosite pentru demineralizarea apei. În acest caz, toți cationii sînt înlocuiți cu H^+ și toți anionii cu OH^-, astfel încît rezultatul este o apă extrem de pură. Este posibilă purificarea apei de mare prin această tehnică, dar încă prohibitiv de scumpă.

Alte utilizări includ purificarea multor produse — zahăr, lapte, bere și produse farmaceutice. Separarea industrială a pămînturilor rare (analog cu Experiența 43, aplicată la Fe, Co și Ni) se realizează practic prin rășini schimbătoare de ioni.

Complecși amfoteri

Amfoter (din cuvîntul grecesc însemnînd „ambii") înseamnă că un compus se poate comporta și ca un acid și ca o bază. Termenul se aplică cel mai des la hidroxizi și arată că ei reacționează formînd specii noi fie în soluții acide, fie în soluții bazice. Comportarea nu este limitată doar la ionii complecși *sau* la elementele tranziționale. Notați echilibrele

$$Al(OH)_3(H_2O)_3 + H^+ = Al(OH)_2(H_2O)_4^+$$

$$Al(OH)_3(H_2O)_3 + OH^- = Al(OH)_4(H_2O)_2^- + H_2O$$

Acestea reprezintă doar primele etape; procesul poate continua pînă cînd să se ajungă la ionii finali $Al(H_2O)_3^{3+}$ și, respectiv, $Al(OH)_6^{3-}$. Se cunosc compuși corespunzători fiecărei etape, de exemplu: $Ca_3[Al(OH)_6]_2$, hexahidroxialuminatul(III) de tricalciu.

Să considerăm, ca un alt exemplu, următoarele ecuații care rezumă etapele care au loc probabil cînd se adaugă lent NaOH la o soluție conținînd ionul cromic. Treapta (*c*) corespunde formării hidroxidului de crom hidratat solid; treapta (*d*) corespunde dizolvării sale în exces de NaOH.

$$Cr(H_2O)_6^{3+} + OH^- \rightleftharpoons Cr(H_2O)_5OH^{2+} + H_2O \qquad (a)$$

$$Cr(H_2O)_5OH^{2+} + OH^- \rightleftharpoons Cr(H_2O)_4(OH)_2^+ + H_2O \qquad (b)$$

$$Cr(H_2O)_4(OH)_2^+ + OH^- \rightleftharpoons Cr(H_2O)_3(OH)_3(s) + H_2O \qquad (c)$$

$$Cr(H_2O)_3(OH)_3(s) + OH^- \rightleftharpoons Cr(H_2O)_2(OH)_4^- + H_2O \qquad (d)$$

Cînd se adaugă acid la o soluție de tipul descris de ecuația (*d*), setul de reacții de mai sus este treptat inversat, provocînd mai întîi precipitarea hidroxidului de crom, prin reacția (*d*) inversă, și apoi dizolvarea sa ulterioară conform reacției (*c*) inverse.

Dintre celelalte elemente tranziționale din perioada a patra, zincul este singurul element care manifestă caracter amfoter. $Cu(OH)_2$ și $Co(OH)_2$ se dizolvă în alcalii foarte tari, însă hidroxizii de fier, nichel și mangan sînt practic insolubili. Problema este legată de ionii complecși formați.

Scanned with OKEN Scanner

Această noțiune de amfoter este legată de teoria lui Brønsted a acizilor. Putem spune (deși nu o facem prea des) că și HSO_4^-, și chiar H_2O, sînt „amfotere". Fiecare dintre ele poate acționa ca un acid sau ca o bază.

Comportarea amfoteră a celorlalți hidroxizi, în afară de $Cr(OH)_3$, este arătată prin următorul fragment din Tabelul Periodic.

		Al bun	Si nu	P nu	S nu
Cu slab	Zn bun	Ga bun	Ge mediu	As mediu	Se nu (?)
Ag slab	Cd slab	In mediu	Sn bun	Sb mediu	Te nu (?)
Au slab	Hg nu	Tl nu	Pb bun	Bi nu (?)	Po (?)

Proprietățile amfotere ale acestor elemente nu sînt limitate la sistemele apoase.

RĂSPUNSURI LA EXERCIȚII ȘI PROBLEME

Exercițiul 20-1

Folosiți Figura 20-1 pentru a stabili care orbital va fi utilizat după completarea orbitalilor $3d$. Care element are această configurație? Din care familie face parte acest element?

Răspuns

După ce s-au completat orbitalii 3 electronii se vor plasa în orbitalii $4p$, rezultînd galiul din grupa a treia. Elevul va stabili din ce familie face parte galiul consultînd Tabelul Periodic.

Exercițiul 20-2

Folosiți Figura 20-1 pentru a stabili care este configurația electronică a ytriului ($Z = 39$). Vă așteptați ca ytriul să aibă proprietăți chimice mai apropiate de aluminiu, ori de scandiu?

Răspuns

$1s^2$ $2s^22p^6$ $3s^23p^63d^{10}$ $4s^24p^64d^1$ $5s^2$

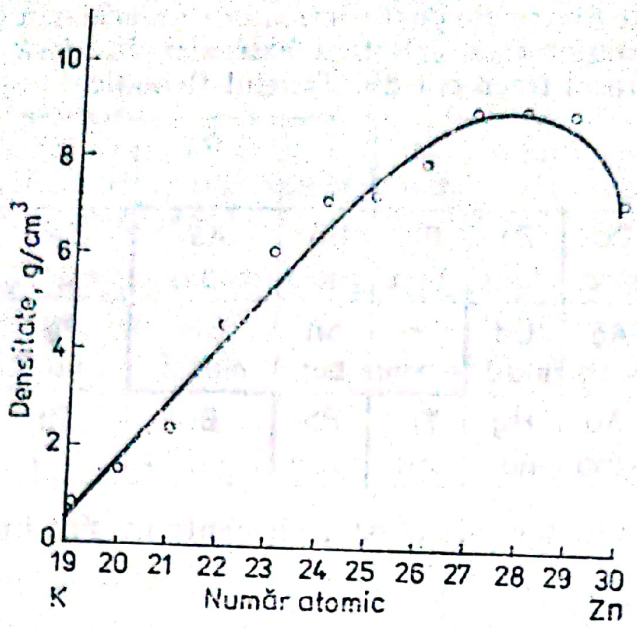
Proprietățile chimice sînt mai asemănătoare cu ale scandiului.

Exercițiul 20-3

Densitățile K și Ca metalic sînt 0,86 g/cm³ și, respectiv, 1,55 g/cm³. Folosiți datele din Tabelul 20-2 pentru a reprezenta grafic densitatea în funcție de numărul atomic al elementelor de la K la Zn. Graficul sugerează vreo regularitate?

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns



Se constată o creștere a densității de la K la Cu.

Problema 1

De ce elementele cu numere atomice de la 21 la 30 au fost grupate și discutate împreună în acest capitol?

Răspuns

Electronii de valență ai tuturor acestor elemente se află în orbitali 4*s* și 3*d*. Acest lucru determină o comportare chimică similară. Elementele sînt grupate laolaltă deoarece, observînd comportările generale ale acestui grup, putem exprima un volum mare de informații doar prin cîteva reguli.

Problema 2

Scrieți configurația electronică a

(a) cromului,
(b) molibdenului
(c) wolframului

Răspuns

Elevul poate presupune că schema electronică sd^5 a cromului este valabilă și la celelalte elemente. În realitate acest lucru nu este adevărat. Schema se aplică la Mo, dar la W energia orbitalului 6*s* este cu mult mai mică decît a orbitalului 5*d*, astfel încît orbitalul 6*s* rămîne completat în loc de a deplasa un electron care să completeze pe jumătate cei cinci orbitali 5*d*.

Scanned with OKEN Scanner

Cr Număr atomic 24 $1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^2 3p^6\ 4s^1\ 3d^5$

Mo Număr atomic 42 la fel ca la Cr .. $3d^{13}\ 4s^2 4p^6\ 5s^1 4d^5$

W Număr atomic 74 la fel ca la Mo ..... $4d^{10} 4f^{14}\ 6s^2 5d^4$

Problema 3

Ce proprietăţi ale elementelor tranziţionale confirmă clasificarea lor ca metale?

Răspuns

Următoarele proprietăţi sînt concordante cu clasificarea elementelor tranziţionale drept metale:

(a) Sînt bune conductoare de electricitate şi de căldură.

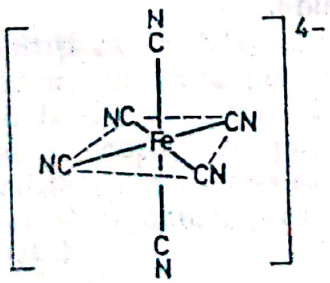
(b) Sînt lucioase şi au rezistenţă mare la tracţiune.

(c) Au mulţi orbitali de valenţă disponibili pentru formarea de legături. Remarcaţi, de asemenea, că energiile de ionizare date (Tabelul 20-2 din Manual) sînt relativ scăzute.

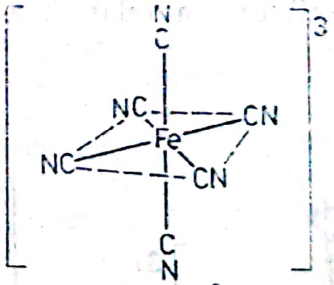
Problema 4

Ionul feros, fier(II), formează un complex cu şase ioni cianură, CN^-; acest complex octaedric se numeşte ferocianură. Ionul feric, fier(III), formează un complex cu şase ioni cianură; complexul octaedric respectiv se numeşte fericianură. Scrieţi formulele structurale ale ionilor complecşi de ferocianură şi fericianură.

Răspuns



$Fe(CN)_6^{4-}$
Ion ferocianură



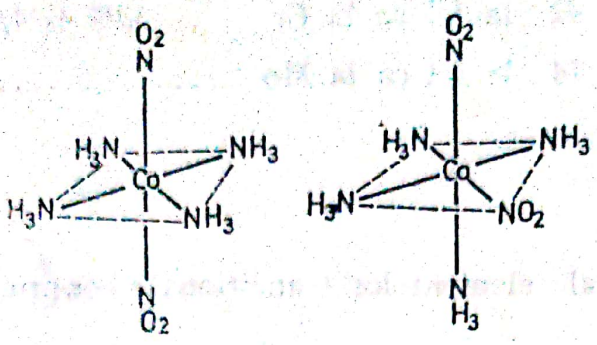
$Fe(CN)_6^{3-}$
Ion fericianură

Problema 5

Reprezentaţi diferitele structuri ale unui complex tetraedric al cobaltului conţinînd patru grupe NH_3 şi două grupe NO_2.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns



Acestea sînt sigurele forme posibile. Înseamnă că cele două structuri nu pot deveni identice (nu sînt superpozabile). Deseori elevii reprezintă și alte forme care pot fi rotite și devin identice cu formele de mai sus. Cel mai des se greșește deoarece nu se menține octaedrul simetric. Grupele NO_2 pot să se găsească fie în poziție opusă, fie adiacentă. Nu mai există nici o altă posibilitate care să păstreze simetria octaedrului. Folosirea unui model cu bile ar lămuri mai bine problema.

Problema 6

Reprezentați structurile compușilor:

$$Cr(NH_3)_6(SCN)_3$$

$$Cr(NH_3)_3(SCN)_3$$

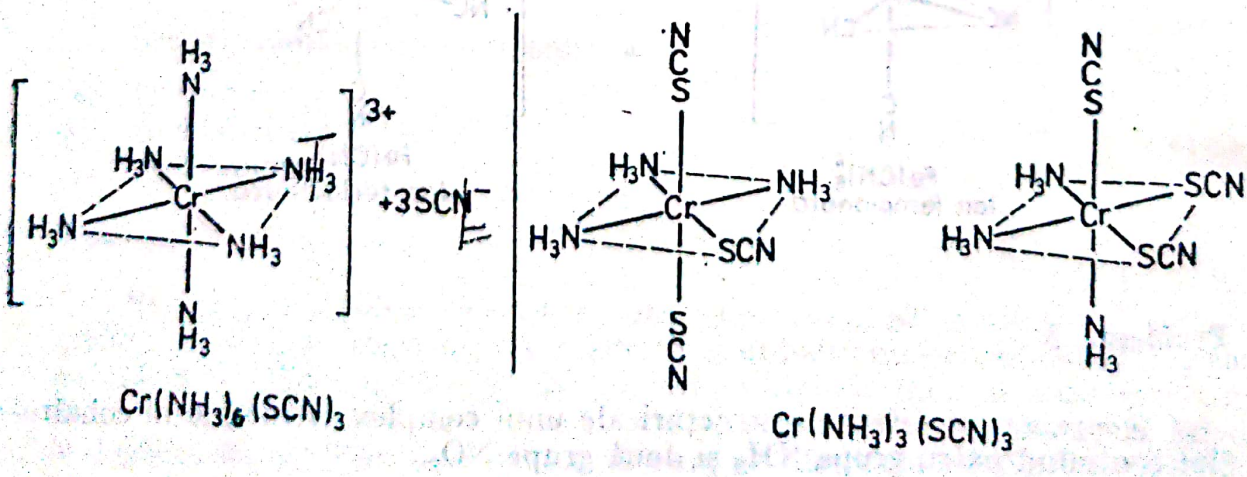
(SCN^- este ionul tiocianat). Considerați că în ambii compuși numărul de oxidare al cromului este +3 și numărul de coordinație este 6. Evaluați:

(a) solubilitatea acestor compuși în apă;

(b) temperaturile lor relative de topire;

(c) conductibilitatea relativă a fazelor lichide.

Răspuns



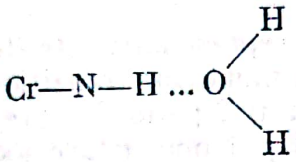
Observați că structurile date pentru

$$Cr(NH_3)_3(SCN)_3$$

sînt izomeri de poziție. Nu mai există și alți izomeri, în măsura în care complexul are o simetrie perfect octaedrică. Avînd un număr de coordinație 6 pentru Cr, este simplu de presupus că tiocianatul de hexaammincrom(III): $Cr(NH_3)_6(SCN)_3$ este o substanță ionică:

$$Cr(NH_3)_6(SCN)_3 \rightleftharpoons Cr(NH_3)_6^{3+}(aq) + 3\ SCN^-(aq)$$

Solubilitatea sa va depinde de efectul opus a doi factori: energia necesară pentru a smulge ionii din cristal și energia degajată cînd se hidratează ionii. Posibilitățile de formare a legăturilor de hidrogen



vor mări energia degajată prin hidratare.

Cu un număr de coordinație 6 pentru Cr, tritiocianatul de triammincrom(III), $Cr(NH_3)_3(SCN)_3$, va forma un solid molecular. Solubilitatea sa va depinde de aceiași factori ca mai înainte. Forțele slabe van der Waals dintre molecule vor fi mai ușor de învins, însă energia de solvatare ar putea să nu fie atît de ridicată. Este puțin probabil de a se forma legături de hidrogen.

Problema 7

De ce NH_3 formează ușor complecși, iar NH_4^+ nu formează?

Răspuns

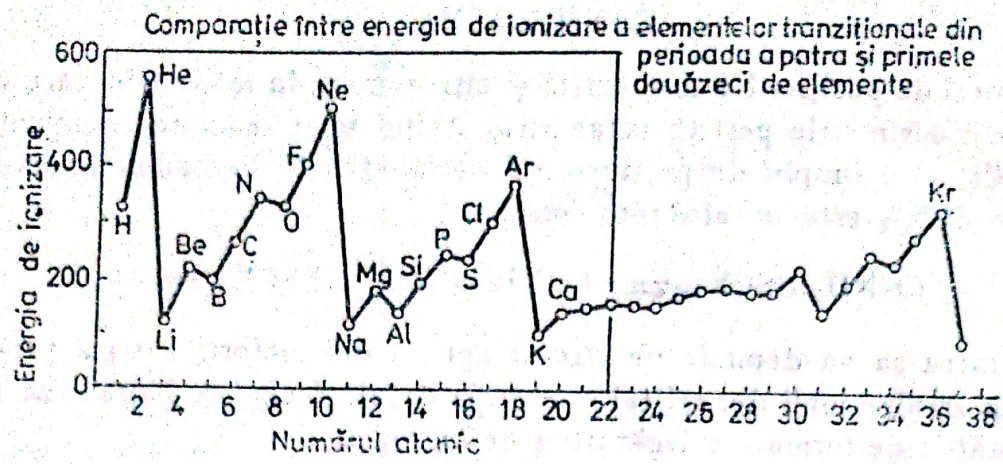
Reamintiți-vă că NH_3 are o pereche de electroni nefolosită în formarea legăturilor, dar care poate fi folosită dacă găsește orbitali disponibili convenabili la o altă specie. Ionul NH_4^+ nu are nici electroni nefolosiți și nici orbitali neocupați. El poate atrage specii negative, dar sarcina sa $+1$ este răspîndită pe o asemenea suprafață încît atracția nu este suficient de puternică ca să se opună prea mult agitării termice. Nu se formează nici un complex stabil.

Problema 8

Copiați Figura 9-16 pe o bucată de hîrtie. Extindeți axa x și adăugați energiile de ionizare ale elementelor tranziționale. Completați seria cu următoarele energii de ionizare Ga, 138; Ge, 187; As, 242; Se, 225; Br, 273; Kr, 322; Rb, 96 kcal/mol.

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns



Scopul efectuării acestei reprezentări este de a arăta valoarea constantă a primei energii de ionizare a metalelor tranziționale. Creșterea caracteristică a lui E_1 de-a lungul primelor trei perioade este întreruptă pe măsură ce se completează orbitalii *d*. Același fenomen are loc și în cealaltă serie tranzițională. Această constanță a valorilor lui E_1 reprezintă o observație importantă pe baza căreia se explică proprietățile asemănătoare ale metalelor tranziționale.

Problema 9

Oxidul de crom, Cr_2O_3, se utilizează ca pigment verde și este, de obicei, preparat prin reacția dintre $Na_2Cr_2O_7$ și NH_4Cl din care rezultă Cr_2O_3, NaCl, N_2 și H_2O. Scrieți reacția cu coeficienții respectivi și calculați cît pigment se poate forma din $1{,}0 \times 10^2$ kg dicromat de sodiu.

Răspuns

Coeficienții ecuației se pot stabili fie direct, fie în modul următor:

$$Cr_2O_7^{2-} + 8\ H^+ + 6\ e^- \longrightarrow Cr_2O_3 + 4\ H_2O$$

$$2\ NH_4Cl \longrightarrow 2\ Cl^- + N_2 + 8\ H^+ + 6\ e^-$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 2\ NH_4Cl \longrightarrow Cr_2O_3 + 2\ Cl^- + N_2 + 4\ H_2O$$

Adăugați apoi Na^+ pentru a completa ecuația.

$$(g)\left(\frac{\text{moli}}{g}\right)$$

$$(1{,}0 \times 10^5)\left(\frac{1}{262}\right) = 3{,}8 \times 10^2 \text{ moli } Na_2Cr_2O_7$$

$$(\text{moli } Na_2Cr_2O_7)\left(\frac{\text{moli } Cr_2O_3}{\text{mol } Na_2Cr_2O_7}\right)$$

Scanned with OKEN Scanner

$$(3{,}8 \times 10^2)\,(1/1) = 3{,}8 \times 10^2 \text{ mol } Cr_2O_3$$

$$(\text{moli})\left(\frac{g}{\text{mol}}\right) = g$$

$$(3{,}8 \times 10^2)\,(152) = 5{,}8 \times 10^4 \text{ g sau } 58 \text{ kg } Cr_2O_3$$

Problema 10

Care este numărul de oxidare al manganului în fiecare din următoarele specii: MnO_4^-, Mn^{2+}, Mn_3O_4, MnO_2, $Mn(OH)_2$, $MnCl_2$, MnF_3?

Răspuns

Numărul de oxidare al manganului din

MnO_4^-	este	$+7$
Mn^{2+}	este	$+2$
Mn_3O_4	este	$+8/3$ (sau poate $+3$ pentru doi atomi de Mn și $+2$ pentru un atom de Mn, media lor fiind 8/3)
MnO_2	este	$+4$
$Mn(OH)_2$	este	$+2$
$MnCl_2$	este	$+2$
MnF_3	este	$+3$

Problema 11

Manganul(III), Mn^{3+}, se disproporționează spontan în Mn^{2+} și MnO_2. Stabiliți coeficienții ecuației pentru reacția care are loc în soluție apoasă.

Răspuns

$$2\ Mn^{3+}(aq) + 2\ H_2O \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + MnO_2(s) + 4\ H^+(aq)$$

Problema 12

Folosiți valorile $E°$ din Tabelul 20-2 pentru a prezice ce se poate întîmpla dacă se introduce o bucată de fier într-o soluție de Mn^{2+} 1 *M* și dacă se introduce o bucată de mangan într-o soluție de Fe^{2+} 1 *M*. Stabiliți coeficienții ecuației reacției care credeți că va avea loc într-o măsură apreciabilă.

Răspuns

$Mn \longrightarrow Mn^{2+} + 2\ e^-$ $\qquad E° = +1{,}18$ volți

$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2\ e^-$ $\qquad E° = +0{,}44$ volți

Manganul va reacționa cu Fe^{2+} formînd Mn^{2+}, bucata de mangan acoperindu-se cu fier metalic:

$Mn + Fe^{2+} \longrightarrow Fe + Mn^{2+}$

Fe nu va reacționa cu Mn^{2+}.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 13

Fierul există într-o formă cristalină cubică la 20°C (cubică centrată intern, cu lungimea muchiei cubului de 2,86 Å) și într-o altă formă cristalină la 1100°C (cubică cu fețe centrate, cu o lungime a muchiei cubului de 3,63 Å).

(a) Desenați fiecare celulă elementară, arătînd cei nouă atomi dintr-o celulă cubică centrată intern și cei patrusprezece atomi implicați într-o celulă cubică cu fețe centrate. (Vezi Figura 17-20 și 17-21).

(b) Stabiliți numărul de celule elementare cu care vine în contact fiecare atom (la fiecare structură în parte).

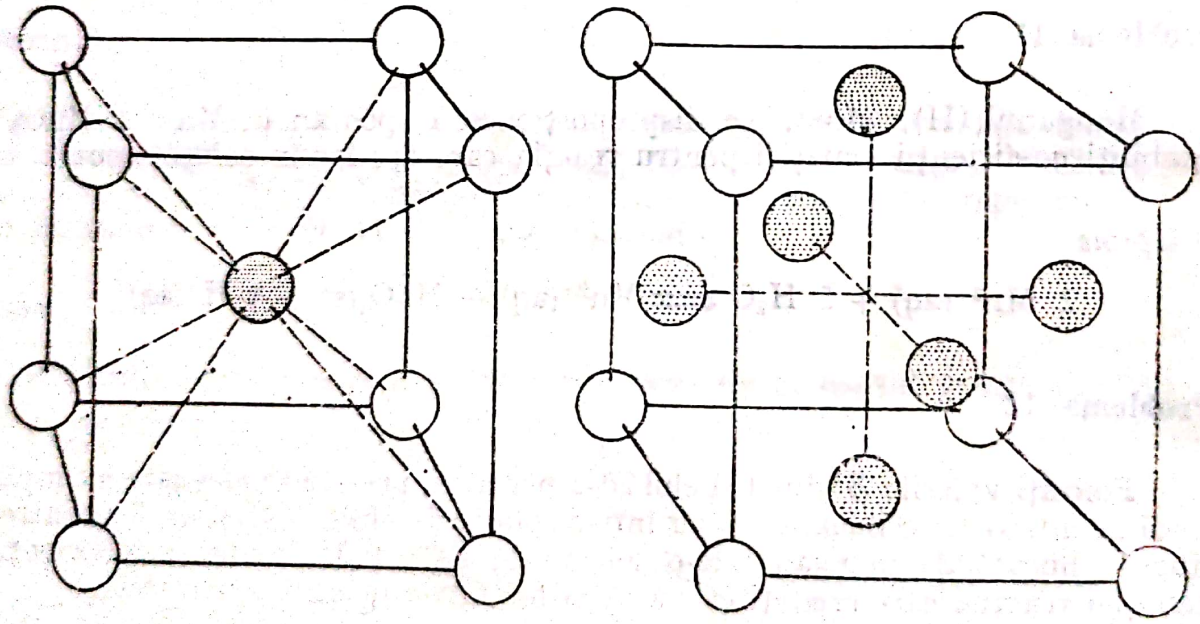
(c) Cîți atomi se găsesc într-o celulă elementară, dacă ținem seama că unii atomi participă în două sau trei celule elementare învecinate?

(d) Calculați volumul celulei elementare și, pe baza răspunsului de la punctul (c), volumul per atom (pentru fiecare structură).

(e) Ce concluzii se pot trage asupra „dimensiunii efective" a unui atom de fier?

Răspuns

(a)



(b) Celula cubică centrată intern: atomii din colțuri fac parte concomitent din 8 celule, atomul central doar dintr-o singură celulă elementară.

Celula cubică cu fețe centrate: atomii din colțuri fac parte concomitent din 8 celule, atomii de pe fețe fac parte din 2 celule elementare.

(c) Celula centrată intern: $8(1/8) + 1(1) = 2$

Celula cu fețe centrate: $8(1/8) + 6(1/2) = 4$

Scanned with OKEN Scanner

(d) Celula centrată intern: $(2{,}86 \times 10^{-8})^3 = 2{,}34 \times 10^{-23}$ cm^3

$$\text{volumul per atom} = \frac{2{,}34 \times 10^{-23}}{2} = 1{,}17 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

Celula cu fețe centrate: $(3{,}63 \times 10^{-8})^3 = 4{,}80 \times 10^{-23}$ cm^3

$$\text{volumul per atom} = \frac{4{,}80 \times 10^{-23}}{4} = 1{,}20 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

(e) „Dimensiunea" unui atom de fier este independentă de tipul de împachetare.

Notă: În numărul din Mai 1961 al *J. Chem. Education*, p. A357, se dau detalii cu privire la o demonstrație implicînd această schimbare de formă cristalină.

Problema 14

Unul din minereurile importante conținînd cobalt este

$$Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$$

Cît minereu este necesar pentru a obține 1,0 kg de Co?

Răspuns

$$(\text{kg Co})\left(\frac{\text{moli Co}}{\text{kg Co}}\right)$$

$$(1{,}0)\left(\frac{1}{59 \times 10^{-3}}\right) = 17 \text{ moli Co}$$

$$(\text{moli Co})\left(\frac{\text{moli minereu}}{\text{mol Co}}\right)$$

$$17 \times 1/3 = 5{,}7 \text{ moli minereu}$$

$$(\text{moli minereu})\left(\frac{\text{kg minereu}}{\text{mol minereu}}\right)$$

$$5{,}7 \times \frac{0{,}460}{1} = 2{,}6 \text{ kg minereu.}$$

Problema 15

Tetracarbonilul de nichel, $Ni(CO)_4$, fierbe la 43°C și folosește orbitalii sp^3 ai Ni pentru a forma legături. Propuneți explicații care să justifice următoarele proprietăți:

(a) formează un solid molecular;

(b) molecula este tetraedrică;

Scanned with OKEN Scanner

(c) legătura cu alte molecule este de tip van der Waals;
(d) lichidul nu este conductor de electricitate;
(e) nu este solubil în apă.

Răspuns

(a) Temperatura joasă de fierbere confirmă structura de solid molecular.
(b) Utilizarea orbitalilor sp^3 la formarea legăturilor duce la o geometrie tetraedrică.
(c) Temperatura joasă de fierbere mai sugerează că este un solid molecular în care între molecule acționează în special forțe van der Waals.
(d) Legăturile implicînd orbitali sp^3 sînt strict dirijate și au un accentuat caracter covalent. De aceea, ionizarea în stare lichidă este puțin probabilă și este de presupus că nu va conduce curentul electric.
(e) Lipsa solubilității în apă este concordantă cu lipsa de polaritate a moleculei tetraedrice simetrice.

Problema 16

Scrieți ecuațiile și stabiliți coeficienții pentru a demonstra că la adăugarea de $NH_3(aq)$ se produce dizolvarea $Cu(OH)_2(s)$ și că prin adăugarea unui acid are loc reprecipitarea.

Răspuns

$$Cu(OH)_2 + 4\ NH_3 \longrightarrow Cu(NH_3)_4^{2+} + 2\ OH^-$$

$$Cu(NH_3)_4^{2+} + 2\ OH^- + 4\ H^+ \longrightarrow Cu(OH)_2 + 4\ N_4^+$$

Problema 17

Sulfura cuprică, ori sulfura de cupru(II), reacționează cu acidul azotic fierbinte formînd oxid de azot gazos, NO, și sulf elementar. Sulful și azotul sînt singurele elemente ale căror numere de oxidare se modifică. Scrieți ecuația reacției și stabiliți coeficienții.

Răspuns

$$24\ CuS + 16\ NO_3^- + 64\ H^+ \rightleftharpoons 24\ Cu^{2+} + 3\ S_8 + 16\ NO + 32\ H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 21

RADIOACTIVITATEA ŞI TRANSFORMĂRILE NUCLEARE

SCOP ŞI METODICĂ

Acest capitol face o scurtă prezentare a tipurilor de transformări care au loc în nucleul atomic. Deşi aceste reacţii consumă sau produc cantităţi imense de energie, creează noi elemente sau izotopi şi conduc deseori la substanţe radioactive, nu trebuie să se recurgă la principii noi. Această ramură a ştiinţei este în plin progres, putîndu-se face descoperiri importante asupra naturii materiei. În această fază de pregătire, problema fiind prea complexă, trebuie să ne rezumăm la abordarea pe scurt a celor mai simple noţiuni.

REZUMAT

Se descrie spectrograful de masă (21-1). Se prezintă utilizarea lui pentru diferenţierea izotopilor.

Paragraful 21-2 stabileşte modul de notaţie folosit în ecuaţiile nucleare.

Se descriu pe rînd cele trei emisii mai frecvente (radiaţii α, β şi γ) produse de nucleele radioactive naturale, iar apoi în cadrul seriilor de dezintegrare ale $^{238}_{92}U$ (21-3). Se defineşte timpul de înjumătăţire.

Transformările nucleare pot fi induse prin bombardare (21-4). Deseori aceste reacţii conduc la nuclizi care nu există în stare naturală.

Stabilitatea nucleară este corelată cu raportul neutron/proton (21-5). Energia mare a transformărilor nucleare este legată de modificarea masei.

Paragraful 21-6 face o comparaţie între reacţiile chimice şi reacţiile nucleare. Se arată că ambele reacţii au nevoie de ciocniri de particule cu energie suficientă pentru a forma un complex activat. Aceste specii instabile pot reface entităţile reactive sau pot forma specii noi.

O posibilitate de a stabili vîrsta Pămîntului depinde de măsurarea dezintegrării radioactive. Paragraful 21-7 discută două asemenea metode.

În paragrafele 21-8 şi 21-9 sînt prezentate unele utilizări ale nuclizilor nenaturali, cu sau fără radioactivitate.

NOŢIUNI NOI

1. Timp de înjumătăţire.
2. Tipuri de reacţii nucleare.

Scanned with OKEN Scanner

PROGRAM ŞI MATERIALE AJUTĂTOARE

Timp sugerat — 7 zile

Paragraful din text	Tema şi alte lucrări	Exerciţii	Probleme		
			Uşoare	Medii	Grele
21-1	Spectrograful de masă şi izotopii	1, 2		1, 2	
21-2	Transformări nucleare	3			3
21-3	Dezintegrarea radioactivă		5	4, 6	7
21-4	Reacţii nucleare nespontane			8	
21-5	Stabilitate nucleară		9		
21-6	Comparaţie între reacţiile chimice şi reacţiile nucleare			10	
21-7	Vîrsta Pămîntului				
21-8	Datarea prin metoda carbonului radioactiv			11	
21-9	Marcarea izotopică				

TRATARE

21—1. Spectrograful de masă şi izotopii

Izotopii au fost trataţi în Manual, p. 136.

21—2. Transformări nucleare

În primul rînd începeţi discuţia materialului din paragraf prezentînd elevului modul de notaţie. Poziţia diverselor cifre este esenţială. Procedeul este următorul

$$\begin{matrix}\text{numărul de masă}\\ \text{numărul atomic}\end{matrix} \; M \; \begin{matrix}\text{sarcina (dacă există)}\\ \text{atomi/moleculă}\end{matrix}$$

Astfel, ${}^{14}_{7}N_2$, este o moleculă specială de azot constituită din doi atomi avînd fiecare un nucleu cu masa 14. O altă moleculă poate avea structura ${}^{14}_{7}N—{}^{15}_{7}N$. Asemenea molecule există în realitate şi pot fi puse în evidenţă cu spectrograful de masă. Clorul este un exemplu edificator deoarece ambii nuclizi, cu numere de masă 35 şi 37, se găsesc în mod natural în proporţie mare.

Simbolismul este extins şi la electroni, ${}^{0}_{-1}e$, pozitroni, ${}^{0}_{+1}e$, şi neutroni, ${}^{1}_{0}n$, deşi aceste particule nu au „numere atomice" în sens strict. Sarcina particulei se indică în partea stîngă jos.

Este util ca elevul să ştie că numărul de masă şi sarcina se consumă în reacţiile nucleare cunoscute. Această regulă îl va ajuta să determine coeficienţii ecuaţiilor nucleare.

Reţineţi că majoritatea cărţilor şi articolelor referitoare la reacţiile nucleare folosesc notaţii şi mai concise decît cele din Manual. De exemplu, reacţia

$${}^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{141}_{56}Ba + {}^{92}_{36}Kr + 3\ {}^{1}_{0}n$$

se scrie $^{235}U(n,3n)^{141}Ba,^{92}Kr$. În paranteză se scriu nucleonul reactant și nucleonii formați, separați printr-o virgulă. Numerele atomice sînt deseori omise, deoarece pot fi deduse din simboluri.

21 — 3. Dezintegrarea radioactivă

Noțiunile importante din acest paragraf sînt seriile de dezintegrare și timpul de înjumătățire. Prima noțiune va fi folosită mai tîrziu (paragraful 21-7) pentru a evalua vîrsta Pămîntului. Timpii de înjumătățire sînt necesari pentru a face calculele în experiențele cu trasori (paragraful 21-8).

Dezintegrarea unei probe de material radioactiv este un proces statistic. În timpul $T_{1/2}$, jumătate din nucleele părinte se vor transforma. Nu este posibil să prezicem cînd va reacționa un anumit nucleu. Orice afirmație se poate face doar ca probabilitate. În cursul perioadei de înjumătățire, fiecare atom are o probabilitate de 50% de a se transforma în produsul de reacție.

O regulă practică recomandă ca o probă radioactivă să fie folosită înainte de a trece 10 perioade de înjumătățire. La acel moment vor mai rămîne doar $(1/2)^{10}$ sau 1/1024 din materialul inițial. Această regulă generală demonstrează de ce deșeurile radioactive ridică atîtea probleme. Dacă timpul de înjumătățire este de 10 ani, materialul va continua să reprezinte un pericol încă 100 de ani de aci înainte. Firește că unii timpi de înjumătățire sînt mult mai lungi. Aceste materiale pun probleme și mai mari. Majoritatea acestor deșeuri sînt cufundate în adîncurile oceanelor, în containere acoperite cu ciment sau sînt pompate în zone subterane poroase.

21 —4. Reacții nucleare nespontane

Se descriu unele reacții de bombardare cu importanță istorică. Figura 21-4 arată de ce neutronii sînt capabili să reacționeze mult mai ușor decît protonii sau alte particule cu sarcină. Pe de altă parte, neutronii fiind neutri nu pot fi accelerați de cîmpurile electrice. De aceea, acceleratoarele de mare energie și pilele cu flux ridicat de neutroni joacă roluri complementare în cercetarea nucleară. Exploziile nucleare oferă un mijloc de a realiza fluxuri enorme de neutroni. În exploziile subterane (ca în programul Cyclamen al Comisiei pentru Energie Atomică (EAC) al SUA), de exemplu, se produc circa 1×10^{25} neutroni/cm^2 în 10^{-6} secunde. Craterul care rezultă în pămînt în locul experienței are vreo 85 m diametru și vreo 15 m adîncime.

Cîteva din principalele reacții folosite pentru a produce elemente transuranice sînt prezentate mai jos. Timpii de înjumătățire ai reacțiilor spontane sînt menționați pe săgeți.

$$^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{237}_{92}U + 2\,{}^{0}_{1}n \xrightarrow{6{,}75\ \text{zile}} {}^{237}_{93}Np + {}^{0}_{-1}e$$

$$^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{239}_{92}U + \gamma \xrightarrow{23{,}5\ \text{min}} {}^{239}_{93}Np + {}^{0}_{-1}e$$

$$^{239}_{93}Np \xrightarrow{2{,}35\ \text{zile}} {}^{239}_{94}Pu + {}^{0}_{-1}e$$

$$^{239}_{94}Pu + 2\,{}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{241}_{94}Pu + \gamma \xrightarrow{13.2\ \text{ani}} {}^{241}_{95}Am + {}^{0}_{-1}e$$

$$^{241}_{95}Am + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{242}_{95}Am + \gamma \xrightarrow{16\ \text{ore}} {}^{242}_{96}Cm + {}^{0}_{-1}e$$

Scanned with OKEN Scanner

Multe din aceste elemente, necunoscute acum 30 de ani, sînt făcute la cerere, uneori în cantităţi mari. Aproximativ 4 tone de ^{242}Pu se folosesc *anual* în scopuri nemilitare (în special în reactoarele de forţă). Metalul se obţine din PuF_4 prin reducere cu Ca(g). Metalul este cel mai complex dintre cele cunoscute. Se găseşte sub forma a şase modificaţii ale căror densităţi variază de la 19,8 la 15,9 g/cm³. Această ultimă modificaţie, numită *plutoniu delta*, se contractă la încălzire.

21—5. Stabilitatea nucleară

Acest paragraf trebuie prezentat la un nivel destul de empiric sau descriptiv. Teoriile privind nucleul sînt fie prea simple pentru a fi în bună concordanţă cu datele experimentale, fie prea complicate pentru elevii începători. Paragrafele care urmează conţin un rezumat extrem de simplificat al noţiunilor despre nucleu.

Se ştie că forţele care se manifestă între nucleoni sînt:

1. de distanţă mică, cu o rază de acţiune de aproximativ 10^{-13} cm. Nucleele tuturor atomilor au aproximativ aceeaşi densitate. Dacă forţele ar acţiona la distanţe lungi, nucleele cu mai multe particule ar fi mai dense decît cele cu mai puţine particule;
2. puternice, de circa 5 milioane de ori faţă de forţele legăturilor chimice;
3. în foarte mare măsură dependente de distanţă. Ele trec de la valori practic zero la forţe de atracţie sau de repulsie extrem de puternice dacă distanţa dintre nucleoni se modifică de la 2×10^{-13} la $0{,}4\times10^{-13}$ cm;
4. independente de sarcină.

S-au propus două teorii principale pentru a explica aceste observaţii şi proprietăţile nuclizilor. Teoria *picăturii de lichid* foloseşte ca model picătura unui lichid. Nucleonii sînt imaginaţi mişcîndu-se ca nişte molecule într-o sferă de lichid. Această teorie (propusă de Niels Bohr şi John Wheeler) se aplică cel mai bine la nucleele excitate. De exemplu, fisiunea nucleară este modelată sub forma unei picături sferice, deformată la o formă de halteră, urmată de unul sau două procese. Haltera poate oscila înainte şi înapoi *sau* se poate rupe în două sau mai multe fragmente. Aceste fragmente suferă de obicei modificări suplimentare ale raportului lor n/p pentru a-şi îmbunătăţi stabilitatea. Acest lucru se realizează prin emiterea de neutroni sau prin dezintegrare β. Ultimul proces este echivalent cu transformarea unui neutron într-un proton, ceea ce provoacă o modificare mai mare a raportului n/p, decît doar pierderea unui neutron.

Cealaltă teorie este numită *modelul de înveliş al nucleului*, deoarece sugerează că nucleonii sînt aranjaţi în „straturi" de energie, aşa cum sînt aranjaţi şi electronii. De fapt, pentru a deduce nivelele energetice se foloseşte acelaşi tip de calcule mecano-cuantice. Sistemul conţine grupe de orbitali, fiecare posedînd energii comparabile, dar cu goluri largi între grupuri. Diagrama orbitalilor este complicată de un factor numit *interacţiune spin-orbital*, care face ca nivelele calculate să fie deplasate într-un anumit mod, destul de complex. Totuşi, dacă nucleonii sînt aşezaţi în orbitalii calculaţi după metoda aplicată şi la electroni (vezi Manual, p. 170, Ghidul Profesorului, p. 232), folosind aceleaşi principii de aranjare a particulelor în orbitali, cît şi principiul excluderii al lui Pauli, se poate ajunge la explicaţii plauzibile

Scanned with OKEN Scanner

pentru numeroase date experimentale ale nucleelor neexcitate. În special nucleele cu anumite numere „magice" de nucleoni corespund cel mai bine completării orbitalilor nucleari. S-a constatat că aceste nuclee sînt deosebit de stabile, în strînsă analogie cu gazele rare în privinţa completării cu electroni. Aceste numere „magice" sînt 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 şi 184 şi se aplică atît la protoni, cît şi la neutroni. Astfel, $^{118}_{50}Sn$ are un număr magic de protoni (50), pe cînd $^{89}_{39}Y$ conţine acelaşi număr magic de neutroni. Ambii sînt nuclizi stabili. Alte caracteristici ale acestui model sînt explicate în articolele propuse şi în cartea lui Choppin indicată în *Materialul suplimentar*, p. 533.

Probabil că energiile enorme obţinute prin fisiune sau fuziune sînt cunoscute de elevi. Reactoarele nucleare bazate pe procese de fisiune se folosesc ca surse de putere atît pentru generarea de electricitate, cît şi pentru nave. La sfîrşitul anului 1966, în Statele Unite erau 56 de staţii de putere folosite în scopuri paşnice, incluzînd 40 în curs de construcţie. Mai existau încă numai patru instalaţii utilizate în scopuri militare. Aceste instalaţii generau doar 0,3% din puterea totală produsă în SUA. Comisia pentru Energie Atomică a planificat să se ajungă la 25% în 1980.

La începutul anului 1967, flota SUA era înzestrată cu 66 submarine nucleare, plus un port-avion, un crucişător şi o fregată. Un cargou nuclear, N.S. *Savannah*, intrase în exploatare la sfîrşitul anului 1966. Preţul de cost al acestor vapoare a fost continuu îmbunătăţit. De exemplu, primele reactoare ale submarinului *Nautillus* efectuau 62.000 mile la preţul de 48 $/milă. Sistemele îmbunătăţite, disponibile în prezent asigură croaziere de 400.000 mile la preţul de 7 $/milă. Noile dispozitive proiectate vor dura 13 ani, astfel încît nava va avea nevoie de o singură realimentare cu combustibil în cursul existenţei sale.

21 — 6. Comparaţie între o reacţie chimică şi o reacţie nucleară

Aici am căutat în mod deliberat să găsim reacţii implicînd aceleaşi elemente şi să comentăm trei factori pentru fiecare reacţie în parte. Deoarece diferenţa de energie se menţionează frecvent, sînt date şi unele valori numerice pentru a sugera asemănările.

21 — 7. Vîrsta Pămîntului

Şi aici, şi în următoarele două paragrafe, se prezintă cîteva detalii asupra unor aplicaţii ale chimiei nucleare.

Şirul de ecuaţii din schema de dezintegrare a ^{238}U este probabil fioroasă pentru un începător. Cîteva analogii ar putea fi folositoare. Trasaţi pe tablă un desen ca acela din figura 21-1. Aveţi grijă să reiasă o anumită proporţie între dimensiunile diverselor vase. Cereţi apoi elevilor să-şi imagineze că elementele sînt reprezentate prin aceste vase, fiecare avînd o dimensiune proporţională cu timpul de înjumătăţire al izotopului. Se presupune că vasele intermediare sînt pline cu lichid. Aceasta înseamnă că presupunem că a trecut suficient timp ca să se atingă „echilibrul secular".

Acum, trebuie observat faptul că atunci cînd două picături de lichid (adică un anumit număr de atomi) părăsesc primul rezervor (se dezintegrează),

Scanned with OKEN Scanner

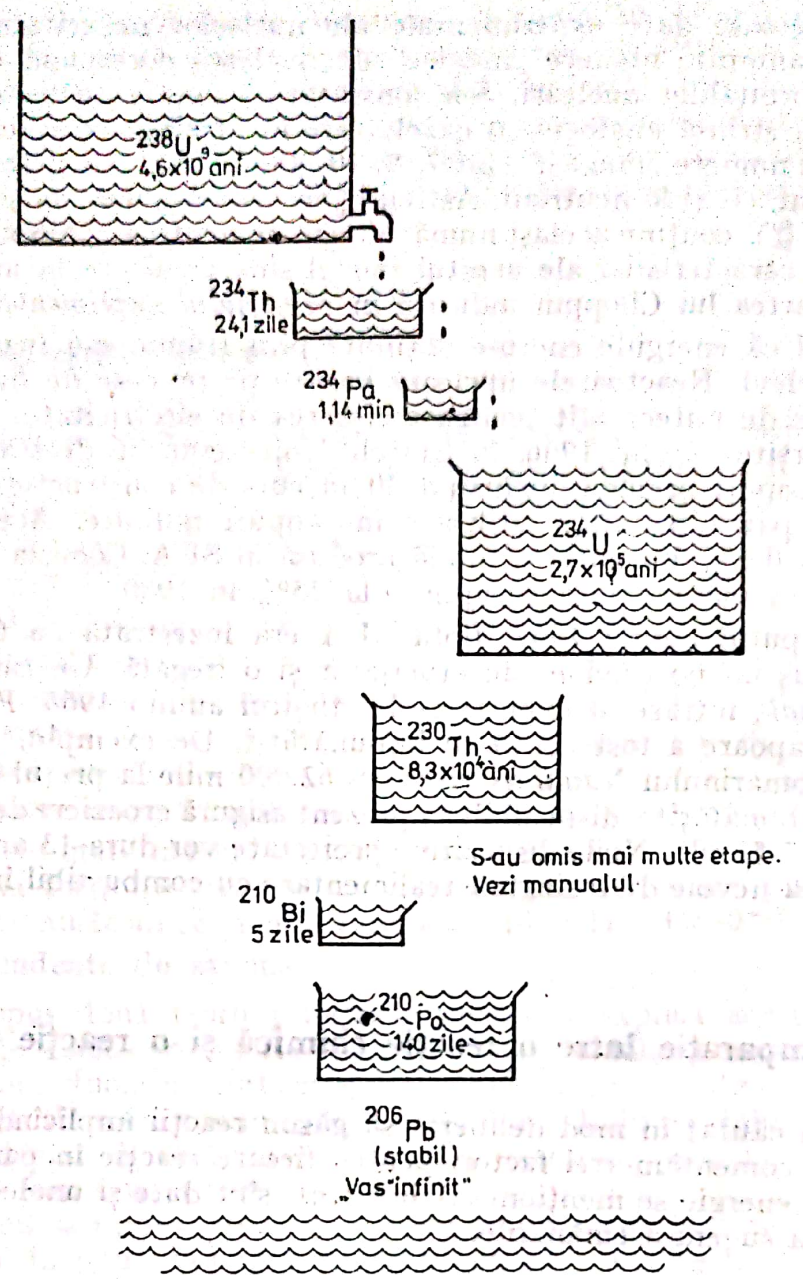


Fig. 21-1. Analogia „picurării constante" pentru datarea prin dezintegrare radioactivă

ele provoacă deversarea altor două picături din al doilea vas. Acestea, la rîndul lor, dezlocuiesc două picături din al treilea vas și așa mai departe. Rezultatul final este că în vasul ultim, de dimensiuni infinite, apar două picături. Dimensiunea infinită corespunde unui nuclid stabil.

De obicei este ușor să-l facem pe elev să vadă că, de fapt, cantitatea de lichid din ultimul vas, de jos, depinde *doar* de viteza cu care picăturile părăsesc vasul de sus. Tot astfel, cantitatea de ^{206}Pb colectată depinde de viteza de dezintegrare a ^{238}U și de timpul consumat de „sistem". Timpul de înjumătățire al ^{238}U este cel care determină echilibrul secular.

Un calcul simplu arată că ^{206}Pb nu se acumulează foarte rapid. masa de ^{206}Pb formată din 1 g ^{238}U în 10^6 ani =

$$= \left(\frac{1}{238}\right)(206)\left(\frac{1}{4{,}6 \times 10^9}\right)(10^6) = 2 \times 10^{-4}\,\text{g, adică } 0{,}2\,\text{mg.}$$

21 – 8. Datarea prin metoda carbonului radioactiv

21 –9. Marcarea izotopică

Aceste două paragrafe arată foarte pe scurt utilitatea extrem de mare a nucleelor care pot fi identificate și urmărite. Asemenea aplicații se fac în prezent în chimie, fizică, arheologie, geologie, medicină, inginerie și multe alte domenii. În afară de datare, radioizotopii se folosesc pentru a măsura vitezele de curgere în rafinării, pentru a detecta deșeurile radioactive, pentru a stabili modul de desfășurare al multor reacții și pentru a găsi dopurile formate în conducte.

MATERIAL SUPLIMENTAR

Articole

Numărul din iulie-august 1967 al revistei *Chemistry* este dedicat științei nucleare. Articolele sînt bine scrise și la nivelul elevilor de liceu.

„Forța nucleară", R.E. Marshak, *Scientific American*, martie 1960, p. 98.

„Chimia actinidelor", L.B. Asprey și R.A. Penneman, *Chemical and Engineering News*, 31 iulie 1967, p. 75. Acest articol, deși într-o oarecare măsură tehnic, conține multe informații interesante despre elementele 90 – 103. Poate fi utilizat pentru a arăta aplicarea principiilor generale la problemele noi ale chimiei.

Cărți

G.R. Choppin, NUCLEI AND RADIOACTIVITY, (*Nuclee și radioactivitate*), 1964, W.A. Benjamin Inc., New York. Această carte tratează o serie de teme bine alese, explicate într-un mod adecvat pentru începătorii în acest domeniu.

UNDERSTANDING THE ATOM (*Să înțelegem atomul*) este titlul unei serii de aproximativ 30 de fascicule editate de Comisia pentru Energie Atomică. Cinci din acestea, cele mai apropiate de materialul discutat în acest capitol, sînt intitulate:

Plutonium (Plutoniu), *Rare Earths* (Pămînturi rare), *Microstructure of Matter* (Microstructura materiei), *Radioisotopes in Industry* (Radioizotopii în industrie) și *Synthetic Transuranium Elements* (Elemente transuranice sintetice).

Cîte un singur exemplar se poate obține gratuit scriind pe adresa USAEC, P.O. Box 62, Oak Ridge, Tenn. 37830 și menționînd în ce mod utilizați materialul.

P.M. Hurley, HOW OLD IS THE EARTH? (*Ce vîrstă are Pămîntul?*) The Science Study Series, Doubleday and Co., Inc., Garden City, New York, 1959. Numeroase detalii, dar la nivel de liceu, privind metodele de datare. Prezintă multe rezultate și evenimentele corespunzătoare.

D.J. Hughes, THE NEUTRON STORY (*Povestea neutronului*), The Science Study Series, Doubleday and Co., Inc., Garden City, New York, 1959. Descrie descoperirea, proprietățile și reacțiile neutronilor. Nu este matematizată.

G.T. Seaborg, MAN-MADE TRANSURANIUM ELEMENTS (*Elemente transuranice artificiale*), Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1963). O descriere a descoperirii, structurii electronice, proprietăților chimice și reacțiilor nucleare ale elementelor 93-103, destinată elevilor interesați.

The Annual Report to Congress of the Atomic Energy Comission (Raport anual pentru Congres al Comisiei pentru Energia Atomică) și *Supplemental Report on Fundamental Nuclear Energy Research* (Raportul suplimentar asupra cercetării fundamentale în domeniul energiei nucleare). Aceste rapoarte conțin un rezumat al cercetărilor efectuate în ultimul an. Ele furnizează o cantitate mare de informații și conțin multe ilustrații.

Scanned with OKEN Scanner

Originea și abundența elementelor

Care este originea Universului?

Cum a apărut viața pe planeta Pămînt?

Întrebări de acest fel i-au frămîntat pe filozofi și pe oamenii de știință mii de ani. Deși încă nu se pot da răspunsuri precise, s-au făcut încercări de a găsi explicații pentru aceste întrebări și pentru altele de același fel. Observațiile și măsurările experimentale provin din diverse domenii ale științei. În acest paragraf se vor discuta două domenii care vor permite odată să se răspundă la întrebările fundamentale de mai sus. La prima vedere noțiunile par să fie disparate.

Să considerăm mai întîi Figura 21-2 care prezintă abundența relativă a elementelor în univers. Cifrele nu se referă doar la Pămînt, ci sînt mult mai cuprinzătoare, incluzînd stelele și materia interstelară. Scăderea generală a

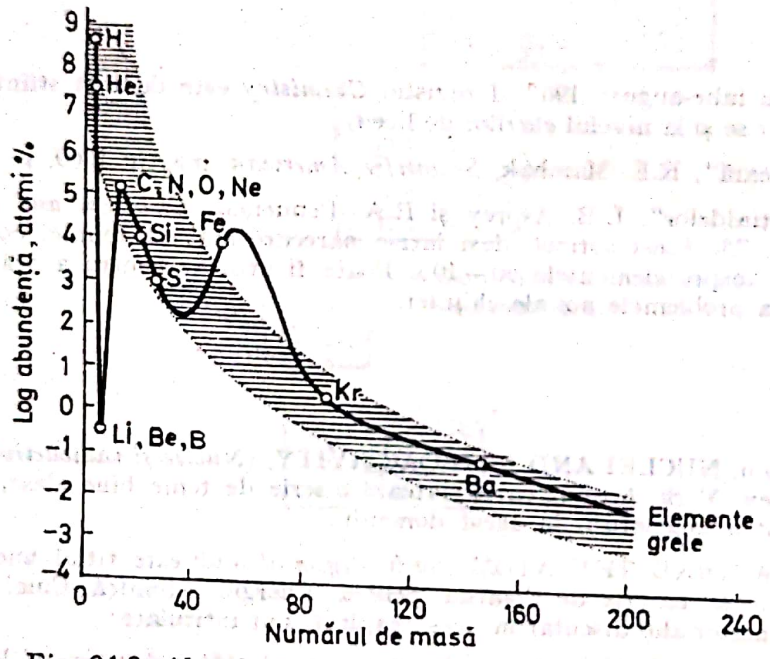


Fig. 21-2. Abundența cosmică a elementelor (ca valoare de referință Si = 10^4)

abundenței, trecînd de la atomii cu masa cea mai mică la atomii cu masă mai mare este arătată de zona hașurată din figură. Trebuie să se insiste asupra mai multor lucruri:

Hidrogenul este cel mai abundent element din Univers. El este de aproximativ zece ori mai abundent decît heliul, care la rîndul său este de zece ori mai abundent decît oricare alt element. Compoziția universului este 90% H, 9% He și 1% toate celelalte elemente.

Litiul, beriliul și borul sînt mai puțin abundente, de circa 10^7 ori mai puțin decît ne-am fi așteptat.

Fierul și elementele vecine cu el sînt de 10—100 ori mai abundente.

Orice ipoteză care ar explica originea și abundența elementelor va stabili în final o concordanță calitativă cu aceste anomalii.

Să considerăm acum Figura 21-3, care se numește diagrama Russell-Hertzsprung. La începutul secolului, astronomii au început să înregistreze

Scanned with OKEN Scanner

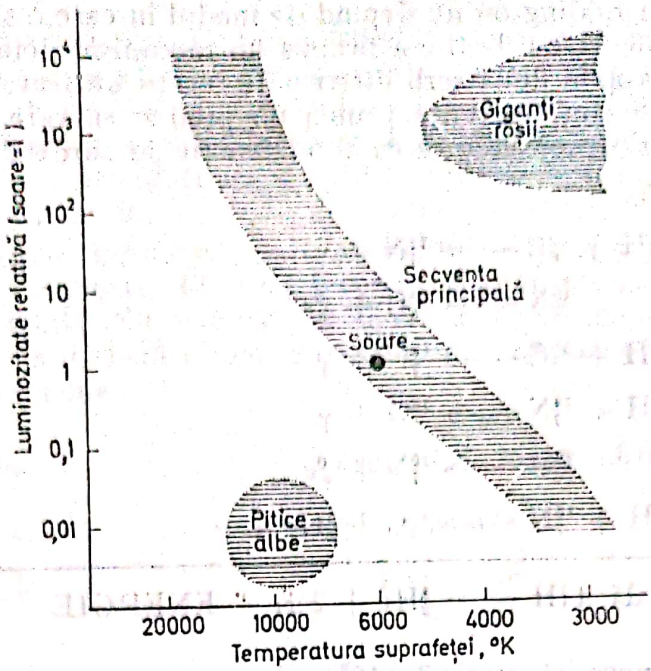


Fig. 21-3. Clasificarea tipurilor de stele

stelele reprezentînd culoarea lor (sau temperatura suprafeței) în funcție de luminozitatea absolută (sau producerea de energie). În loc de a rezulta o distribuție oarecare, observațiile au condus la anumite regularități stricte. Majoritatea stelelor sînt masate, în această diagramă, într-o zonă îngustă, care este deseori numită Secvența principală. Puține stele sînt așezate în colțul din dreapta sus și în colțul din stînga jos. Astronomii le numesc Giganții roșii și Piticele albe; pentru moment să le lăsăm deoparte.

Mai multe lucruri sînt semnificative pentru discuția noastră. Steaua noastră, Soarele, se află în Secvența principală de stele; ea nu este o stea neobișnuită. Stelele cele mai fierbinți au luminozitate maximă. Aceasta înseamnă că ele produc energie cu o viteză foarte ridicată. Stelele cele mai reci sînt cele mai puțin luminoase și degajă energie cu o viteză foarte scăzută.

Regularitatea din această diagramă necesită o explicație. Sir Arthur Eddington a prezentat un model care a fost aproape unanim adoptat. Eddington a arătat că plasarea unei stele pe această diagramă este dependentă numai de doi parametri. Trebuie cunoscută masa totală a stelei și compoziția sa chimică. Mecanismul producerii de energie nu intră în calcul. Pe scurt, modelul lui Eddington propune următoarele etape ale vieții unei stele:

1. Nori uriași de hidrogen se adună lent datorită forțelor gravitaționale. Energia potențială a materiei în cîmpul gravitațional este transformată în energie cinetică sau termică și temperatura crește.

2. În final, în stea începe să se manifeste un mecanism de producere a energiei. Se stabilește astfel un echilibru între eliminarea de energie termică și producerea de energie din materia care se contopește sub influența forțelor gravitaționale. Acest echilibru poate exista timp de milioane și miliarde de ani. Steaua se găsește în Secvența principală cît timp se poate menține această stare de echilibru.

3. Giganții roșii și Piticele albe pot avea o compoziție chimică diferită de stelele din Secvența principală. Ele pot să reprezintă totodată fie etape foarte timpurii, fie etape foarte tîrzii din viața unei stele.

Scanned with OKEN Scanner

Calculele lui Eddington nu depind de modul în care o stea produce energie. Abia în 1938, Hans Bethe a propus un mecanism detaliat al producerii de energie. Se propun două serii diferite de reacții nucleare pentru a explica în ce mod stelele din Secvența principală produc energie. Reacțiile globale sînt identice și sînt considerate ca fiind reacții de „ardere" a hidrogenului.

Ciclul carbonului.

$$^{1}_{1}H + {}^{12}_{6}C \longrightarrow {}^{13}_{7}N + \gamma$$

$${}^{13}_{7}N \longrightarrow {}^{13}_{6}C + {}^{0}_{+}e$$

$$^{1}_{1}H + {}^{13}_{6}C \longrightarrow {}^{14}_{7}N + \gamma$$

$$^{1}_{1}H + {}^{14}_{7}N \longrightarrow {}^{15}_{8}O + \gamma$$

$${}^{15}_{8}O \longrightarrow {}^{15}_{7}N + {}^{0}_{+}e$$

$$^{1}_{1}H + {}^{15}_{7}N \longrightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{4}_{2}He + \gamma$$

Reacția globală $4\,{}^{1}_{1}H \longrightarrow {}^{4}_{2}He + 2\,{}^{0}_{+}e$ + ENERGIE

Acest ciclu necesită circa 2×10^6 ani pentru ca un anumit atom C-12 să redevină iar carbon-12.

Ciclul hidrogenului

$$2\,({}^{1}_{1}H + {}^{1}_{1}H \longrightarrow {}^{2}_{1}H + {}^{0}_{+}e)$$

$$2\,({}^{2}_{1}H + {}^{1}_{1}H \longrightarrow {}^{3}_{2}He + \gamma)$$

$${}^{3}_{2}He + {}^{3}_{2}He \longrightarrow {}^{4}_{2}He + 2\,{}^{1}_{1}H + \gamma$$

Reacția globală $4\,{}^{1}_{1}H \longrightarrow {}^{4}_{2}He + 2\,{}^{0}_{+}e$ + ENERGIE

Raportîndu-ne la un mol, formarea heliului din hidrogen prin oricare din aceste reacții degajă aproximativ 4×10^8 kcal. În momentul de față se consideră că pentru stelele mai mari și mai fierbinți ca Soarele este valabil ciclul carbonului. Cel de al doilea proces de „ardere" a hidrogenului descrie probabil producerea de energie din Soare și în stelele mai mici și mai reci decît Soarele.

Bethe nu a dat nici o explicație pentru Giganții roșii și Piticele albe. Totuși, măsurări suplimentare arată că aceste stele sînt într-adevăr foarte diferite de stelele din Secvența principală. Giganții roșii sînt stele imense cu densități egale cu a milioana parte din densitatea apei. Dacă le-am plasa în sistemul nostru solar, unele stele dintre Giganții roșii ar putea fi incluse în orbita planetei Marte. Stelele de tipul Piticelor albe sînt, de asemenea, puțin obișnuite. Multe dintre ele sînt de mărimea aproximativă a Pămîntului, dar cu densități de un milion sau chiar un miliard de ori mai mari decît densitatea apei.

Evoluția unei stele și formarea elementelor devin, așadar, subiecte foarte strîns legate între ele. Au fost propuse două teorii mai importante pentru a explica nașterea și moartea stelelor și abundența elementelor. Prima dintre ele, emisă prima dată de George Gamow, se numește teoria Big Bang. Conform acestei teorii a existat un moment în trecut cînd toată materia universului era comprimată într-o sferă imensă. În aceste condiții, toți protonii și elec-

Scanned with OKEN Scanner

tronii ar reacţiona formînd neutroni. Dintr-un motiv inexplicabil, această sferă de neutroni s-a împrăştiat într-o explozie uriaşă (Big Bang). În cursul primelor ore sau zile după explozie a putut avea loc o mare varietate de reacţii nucleare. Neutronii s-ar fi dezintegrat în protoni şi s-ar fi format diverse nuclee cu masă mică (revedeţi cea de a doua grupă de reacţii de „ardere" a hidrogenului, ca exemplu).

Gamow a propus iniţial că toate elementele s-ar fi sintetizat în cursul primelor etape ale exploziei. Cînd s-a încercat să se înţeleagă detaliile, a apărut o problemă dificilă. Nu este uşor să se construiască nuclizi cu numere de masă mai mari ca 8. O listă a nuclizilor cu număr de masă 8 arată care este problema care se pune.

Nuclidul şi reacţia	*Timpul de înjumătăţire*
${}^{8}_{3}\mathrm{Li} \longrightarrow {}^{8}_{4}\mathrm{Be} + {}^{0}_{-1}e$	0,84 secunde
${}^{8}_{5}\mathrm{B} \longrightarrow {}^{8}_{4}\mathrm{Be} + {}^{0}_{+1}e$	0,76 secunde

Dar

${}^{8}_{4}\mathrm{Be} \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$	10^{-16} secunde

Aproape fiecare reacţie nucleară duce la ${}^{8}_{4}\mathrm{Be}$, care revine imediat la numărul de masă 4, nucleul foarte stabil ${}^{4}_{2}\mathrm{He}$. Deoarece în cursul propagării exploziei propusă de Gamow pentru formarea elementelor este disponibilă doar o perioadă foarte scurtă de timp, dificultatea de depăşire a numărului de masă 8 pare să argumenteze împotriva acestei ipoteze.

Către sfîrşitul deceniului 5 şi începutul deceniului 6 s-a propus de către Gold, Bondi şi Hoyle o ipoteză complet diferită denumită Teoria stării staţionare. Această teorie se bazează pe ideea că hidrogenul se formează spontan în univers şi apoi este adunat laolaltă de forţele gravitaţionale, formînd stelele. În final, în cursul vieţii stelei respective, hidrogenul se consumă în reacţiile producătoare de energie, propuse de Bethe, pentru a forma heliu şi, ulterior, restul elementelor. Etapele finale ale vieţii unei stele implică probabil explozii de nove şi supernove care readuc materia la ciclul propus de formare a stelelor. Resturile unor nove şi supernove se contopesc sub acţiunea forţelor gravitaţionale în materialul dens numit stele Pitice albe. Singurul mod de a explica existenţa acestor stele este pe baza nucleelor împachetate din ce în ce mai compact. Electronii extranucleari nu mai menţin nucleele îndepărtate între ele şi astfel se pot atinge densităţi de ordinul 10^{14} g/cm^3.

Această teorie suferă de aceeaşi problemă a numărului de masă 8, ca şi teoria lui Gamow. Sau, enunţînd problema invers, dacă s-ar descoperi în cadrul teoriei stării staţionare vreo modalitate de a depăşi numărul de masă 8, atunci acelaşi mecanism s-ar aplica şi la teoria exploziei. În momentul de faţă nu este posibil să se hotărească între cele două teorii. Fiecare ipoteză sugerează că se formează hidrogen, că stelele se nasc atunci cînd forţele gravitaţionale adună laolaltă suficient material şi cînd temperatura atinge un prag la care reacţiile nucleare furnizează energie pentru a menţine steaua, iar elementele se formează în cursul diverselor etape ale existenţei stelei. Problema fazelor iniţiale, explozia sau starea staţionară, este încă nerezolvată.

Diversele etape ale naşterii şi morţii unei stele pot fi rezumate calitativ. Figura 21-4 reprezintă grafic această evoluţie.

Scanned with OKEN Scanner

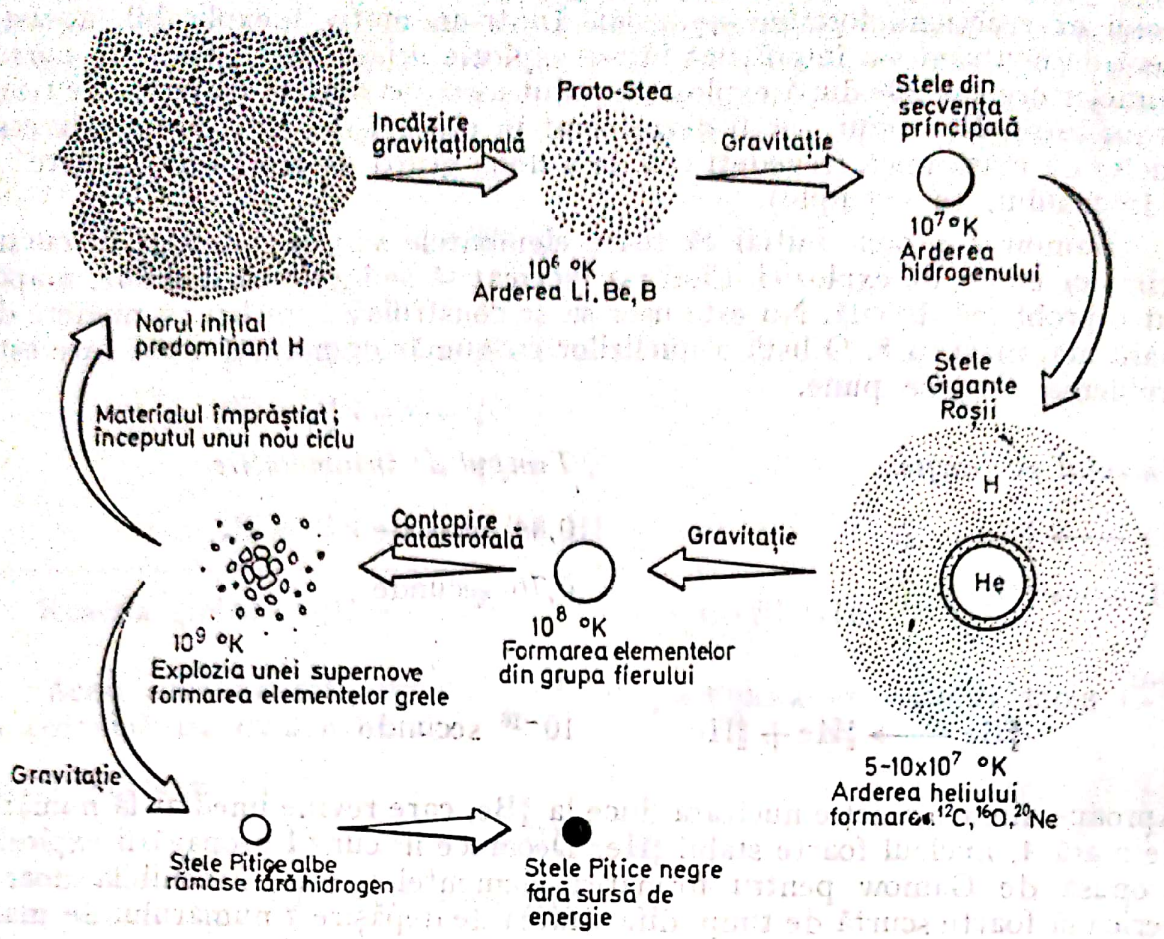


Fig. 21-4. Naşterea şi moartea unei stele

1. Forţele gravitaţionale adună materialul, mai ales atomi de hidrogen. Temperatura se dezvoltă pe măsură ce energia gravitaţională este transformată în energie cinetică. La o stea cum ar fi Soarele, acest proces se produce în cîteva milioane de ani.

2. La aproximativ 10^6 grade, elementele uşoare, litiu, beriliu, bor, se consumă în reacţii nucleare de tipul celor la care ne-am referit în discuţia despre numărul de masă 8. Această sursă de energie menţine o stea doar pentru o scurtă perioadă de timp. Abundenţa redusă a acestor elemente în univers este explicată prin această ipoteză.

3. Încălzirea gravitaţională continuă pînă cînd începe reacţia de „ardere" a hidrogenului, la circa 10^7 grade. Aceasta plasează o stea în Secvenţa principală. Stelele cele mai masive îşi consumă combustibilul lor de hidrogen în mai multe milioane de ani; stelele mai puţin masive rămîn în Secvenţa principală poate 100 miliarde de ani. Soarele are probabil o viaţă de 10 miliarde de ani în Secvenţa principală. Deoarece are o vechime de numai vreo 5 miliarde de ani, pericolul de a se disipa ca gaz este foarte mic, cel puţin deocamdată.

4. Pe măsură ce se consumă hidrogenul, centrul stelei se îmbogăţeşte în heliu. Producerea de energie prin reacţiile de „ardere" a hidrogenului are loc într-un strat exterior sferic, în timp ce în centrul stelei se produc lucruri foarte neobişnuite. Temperatura creşte poate la 10^8 grade, iar materia este împachetată atît de compact încît nu se mai aplică mecanica Newtoniană. Pentru a trata structurile stelare trebuie aplicată mecanica cuantică. Consecinţa acestor lucruri este că straturile exterioare ale stelei se dilată pentru

Scanned with OKEN Scanner

a compensa creşterea de temperatură din interior. Se formează un Gigant roşu cu densitate foarte scăzută şi care are o temperatură relativ joasă la suprafaţă. În centrul unei asemenea stele se produce „arderea" heliului şi se realizează o modalitate de a crea elemente cu număr de masă mai mare ca 8. În starea staţionară, concentraţia de $^{8}_{4}Be$ este foarte scăzută, dar în cursul a milioane de ani pot avea loc reacţii întîmplătoare conducînd la $^{12}_{6}C$.

$$^{4}_{2}He + {}^{4}_{2}He \rightleftharpoons {}^{8}_{4}Be$$
$$^{8}_{4}Be + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{12}_{6}C$$
$$^{12}_{6}C + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{16}_{8}O$$
$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

Probabil că se formează nuclee care sînt multipli de $^{4}_{2}He$, pînă la $^{40}_{20}Ca$. Este de aşteptat ca abundenţa lor să se reducă exponenţial şi acest lucru se vede aproximativ în figura 21-2. Viaţa unei stele în faza de Gigant roşu s-a evaluat la 1—100 milioane de ani.

5. După ce s-a consumat heliul dintr-o stea, cîmpurile gravitaţionale provoacă încălzirea mai departe pînă la circa 10^9 grade. Se produce o varietate de reacţii nucleare dependente într-o anumită măsură de masa iniţială a stelei. Hoyle a arătat că în anumite cazuri este foarte mult favorizată producerea de nuclizi din grupa fierului. Aceştia sînt cei mai stabili dintre toţi nuclizii, iar abundenţa lor ridicată în univers este, aşadar, uşor de înţeles.

6. Etapele finale ale vieţii unei stele au loc rapid. Gravitatea continuă să joace un rol principal, iar temperatura creşte pînă la punctul în care se pot produce reacţii endoterme, ducînd la formarea de elemente aşezate după fier, pînă la bismut. În stelele suficient de mari, vitezele acestor reacţii sînt atît de mari încît se produce contopirea gravitaţională. Straturile exterioare ale unei stele, încă bogată în hidrogen, cad în zona de temperatură foarte ridicată. Viteza producerii de energie este atît de mare încît steaua explodează la propriu, într-o explozie a unei supernove. În intervalul de timp foarte scurt al unei explozii de supernovă (pînă la cîteva minute) se formează elementele dinainte şi de după bismut. O ipoteză actuală este că $^{254}_{98}Cf$ s-ar forma în explozia unei supernove şi explică energia sa de emisie care are un timp de înjumătăţire de aproximativ 55 zile.

7. Resturile din supernove sînt împinse de forţele gravitaţionale într-o configuraţie din ce în ce mai densă. Steaua nu mai este suficient de voluminoasă pentru a suferi din nou reacţiile menţionate la punctul 6. Aproape tot hidrogenul a fost consumat şi steaua şi-a epuizat combustibilul său nuclear. Aceasta este etapa de Pitică albă, consumînd restul de energie gravitaţională cu care a debutat steaua. În final, Pitica albă se răceşte pînă devine o Pitică neagră şi încetează de a mai fi observabilă de pe Pămînt.

Această poveste curioasă a vieţii unei stele sugerează că Soarele şi sistemul său de planete trebuie să fie cel puţin un sistem din generaţia a doua. Stelele din prima generaţie trebuie să fie constituite din hidrogen pur şi, bineînţeles, nu au planete. Faptul că în scoarţa Pămîntului se găsesc elemente radioactive, ca toriu şi uraniu, sugerează că materialul din sistemul solar trebuie să provină din explozia unei supernove în trecut.

Chimiştii şi biochimiştii fac în prezent diverse ipoteze cu privire la originea vieţii pe Pămînt. Ei pleacă de la originea Soarelui, pe care am prezentat-o mai înainte, şi propun diverse modele care duc mai întîi la primele molecule simple şi apoi la cele mai complexe. Măsurările din atmosfera pla-

Scanned with OKEN Scanner

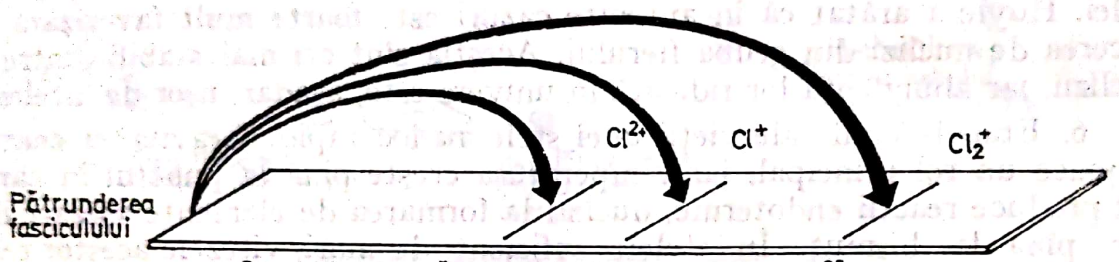
netelor Marte și Venus, efectuate recent de experiențele spațiale din SUA și URSS, au dus la unele modificări de detaliu ale modelelor. Povestea formării stelelor, reacțiile de producere a energiei și formarea elementelor chimice conduc la explicațiile propuse pentru începuturile vieții pe planeta Pămînt și, probabil, pe milioane de alte planete din Univers.

RĂSPUNSURI LA EXERCIȚII ȘI PROBLEME

Exercițiul 21-1

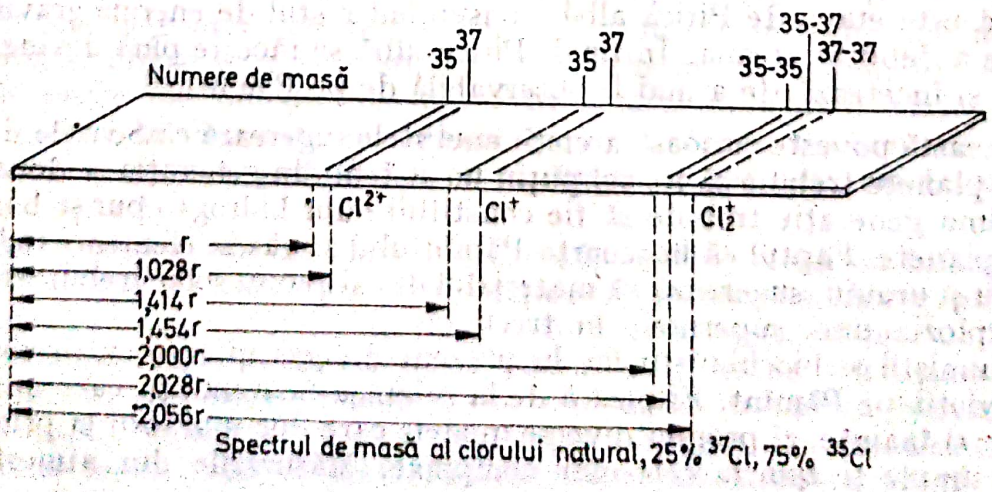
În spectrograful de masă, clorul, Cl_2, formează ionii Cl_2^+, Cl^+ și Cl^{2+}. Reamintindu-vă că există doi izotopi ai clorului, $^{35}_{17}Cl$ (75%) și $^{37}_{17}Cl$ (25%), descrieți calitativ aspectul spectrului de masă. Care ion va da liniile cu raza cea mai mare? Care ion va produce liniile cu raza cea mai mică? Cîte linii va da fiecare tip de ion?

Răspuns



Spectrul de masă al clorului izotopic pur, de ex. $^{35}Cl_2$

Calitativ, specia cu masa cea mai mare și cu sarcina cea mai mică va avea cea mai mare rază (Cl_2^+), iar specia cu masa cea mai mică și cu sarcina cea mai mare va avea raza cea mai mică (Cl^{2+}). Așadar, dacă ar exista un singur izotop, vor rezulta trei linii, ca în figură. Fiecare din aceste linii va fi totuși multiplicată de prezența a doi izotopi. Vor apărea așadar cîte o linie pentru $(^{35}Cl)^{2+}$ și pentru $(^{37}Cl)^{2+}$. Izotopul mai greu, ^{37}Cl, va avea raza cea mai mare. Deoarece se găsește de trei ori mai mult ^{35}Cl decît ^{37}Cl, linia cu raza mai mică va fi de trei ori mai intensă decît cealaltă. O pereche similară de linii va apărea și pentru Cl^+. Speciile Cl_2^+ vor da trei linii corespunză-



Spectrul de masă al clorului natural, 25% ^{37}Cl, 75% ^{35}Cl

toare speciilor $(^{37}Cl—^{37}Cl)^+$, $(^{37}Cl—^{35}Cl)^+$ și $(^{35}Cl—^{35}Cl)^+$. Prin urmare, spectrul va arăta ca în figura a doua.

Elevii mai buni vor încerca să calculeze intensitățile relative ale tripletului produs de Cl_2^+. Probabilitatea ca ambii atomi să fie ^{37}Cl este $1/4 \times 1/4 = 1/16$. Probabilitatea ca ambii atomi să fie ^{35}Cl este $3/4 \times 3/4 = 9/16$. Restul moleculelor, fracțiunea $16/16 - 10/16 = 6/16$ vor conține un atom de ^{35}Cl și un atom de ^{37}Cl. Astfel, intensitățile vor fi în raport 1:6:9.

Cantitativ, raza depinde de sarcină și masă în modul următor:

$$r = \frac{1}{B}\sqrt{\frac{2\,Vm}{e}}$$

Cu această expresie se pot calcula razele relative. În a doua figură se arată care sînt aceste raze, exprimate în raport cu raza cea mai mică observată, aceea a $(^{35}Cl)^{2+}$.

Exercițiul 21-2

Să presupunem că se folosește un spectrograf de masă pentru a măsura raportul sarcină/masă al ionilor de fluor. Fluorul conține doar un singur izotop stabil și masa sa este 19,0 g/mol. Din raportul sarcină/masă măsurat, $5{,}08 \times 10^3$ coulombi/g, și pe baza ipotezei că ionul are o singură sarcină electronică, calculați masa unui ion. Folosiți valoarea $e = 1{,}6 \times 10^{-19}$ coulombi. Repetați calculul, presupunînd că ionul are două sarcini electronice. Calculați acum numărul lui Avogadro din masa unui mol de ioni de fluor, folosind, pe rînd, fiecare calcul făcut. Care din ipotezele asupra sarcinii ionice o considerați valabilă? Ar putea fi și cealaltă ipoteză la fel de corectă?

Răspuns

Deoarece e/m este $5{,}08 \times 10^3$ coulombi/g și $e = 1{,}6 \times 10^{-19}$ coulombi, atunci:

$$m = 1{,}6 \times 10^{-19}/5{,}08 \times 10^3 = 3{,}16 \times 10^{-23}\ \text{g}.$$

Dacă raportul sarcină/masă este $2e/m$, atunci

$$m = \frac{2(1{,}6 \times 10^{-19})}{5{,}08 \times 10^3} = 2(3{,}16 \times 10^{-23}) = 6{,}32 \times 10^{-23}\ \text{g}$$

Folosind 1 e, găsim că numărul lui Avogadro este

$$\frac{19{,}0\ \text{g/mol atomi}}{3{,}16 \times 10^{-23}\ \text{g/atom}} = 6{,}02 \times 10^{23}\ \frac{\text{atomi}}{\text{mol atomi}}$$

Folosind 2 e, numărul lui Avogadro va fi

$$\frac{19{,}0}{6{,}32 \times 10^{-23}} = 3{,}01 \times 10^{23}\ \frac{\text{atomi}}{\text{mol atomi}}$$

O singură sarcină electronică va duce la o valoare a numărului lui Avogadro concordantă cu o mulțime de alte date și este prin urmare un rezultat acceptabil. El se bazează pe ipoteza că specia detectată este F^+.

Scanned with OKEN Scanner

Ipoteza unei sarcini electronice duble ar fi concordantă cu valoarea acceptată a numărului lui Avogadro dacă masa particulei ar fi și ea dublată. Aceasta înseamnă că speciile detectate ar putea fi F_2^{2+}, și nu F^+, ceea ce nu este irațional.

Exercițiul 21-3

Conform modelului prezentat în Capitolul 8, cîți nucleoni se găsesc într-un nucleu de uraniu cu numărul de masă 235? Cîți protoni? Cîți neutroni?

Răspuns

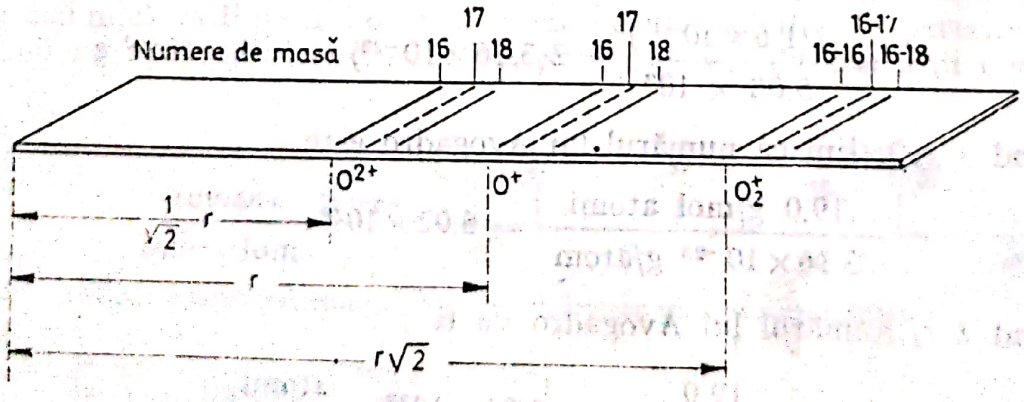
235 nucleoni, 92 protoni și 143 neutroni.

Problema 1

Descrieți spectrul înregistrat pe placa fotografică a unui spectrograf de masă dacă se analizează un amestec de izotopi ai oxigenului (^{16}O, ^{17}O și ^{18}O). Considerați doar formarea ionilor 1+ și 2+.

Răspuns

Abundența relativă a izotopilor dată în Tabelul 8-4 este: ^{16}O, 99,8, ^{17}O, 0,04 și ^{18}O, 0,20. Elevul va presupune, desigur, existența ionilor cu o singură sarcină și cu două sarcini pentru cei trei izotopi. Această ipoteză va duce la două serii de cîte trei linii fiecare, ca în figură (partea din stînga și centrală). Dar dacă ar fi să urmăm exemplul clorului, trebuie să presupunem și existența ionilor O_2^+, incluzînd diversele combinații de izotopi. Sînt șase combinații posibile, dar deoarece ^{17}O și ^{18}O sînt atît de rari, liniile formate de combinațiile conținînd doar acești izotopi vor fi prea slabe pentru a fi detectabile. Liniile vizibile ale ionilor O_2^+ vor aparține următoarelor specii izotopice: $(^{16}O^{16}O)^+$, intensă; $(^{16}O^{17}O)^+$, extrem de slabă, și $(^{16}O^{18}O)^+$, slabă. Spectrul va arăta ca în figura de mai jos.



Problema 2

Hidroxilamina, NH_2OH, se supune bombardării cu electroni. Produșii sînt trecuți printr-un spectrograf de masă. Cele două perechi de linii formate

indică raportul sarcină/masă = 0,0625, 0,0588 și 0,1250, 0,1176. Cum se pot interpreta aceste rezultate?

Răspuns

Se presupune întotdeauna că sînt implicate numere întregi de sarcini. Dimensiunile folosite sînt sarcină electronică/g (coulomb/g) și deci putem inversa aceste cifre pentru a găsi numărul de grame per sarcină în cazul fiecărei particule.

$$\frac{1}{0{,}0625} = 16{,}0\ \frac{\text{grame}}{\text{sarcină electronică}}$$

$$\frac{1}{0{,}0588} = 17{,}0\ \frac{\text{grame}}{\text{sarcină electronică}}$$

$$\frac{1}{0{,}1250} = 8{,}00\ \frac{\text{grame}}{\text{sarcină electronică}} = 16{,}0\ \frac{\text{grame}}{\text{2 sarcini electronice}}$$

$$\frac{1}{0{,}1176} = 8{,}50\ \frac{\text{grame}}{\text{sarcină electronică}} = 17{,}0\ \frac{\text{grame}}{\text{2 sarcini electronice}}$$

O particulă cu masa 16 g/mol este NH_2 și o particulă cu masa 17 g/mol este OH. Așadar, se poate presupune că spectrul conține speciile NH_2^+, OH^+, NH_2^{2+} și OH^{2+}.

Problema 3

Într-o reacție nucleară de tipul numit „fuziune nucleară", două nuclee se contopesc formînd un nucleu mai mare. De exemplu, nucleele de deuteriu, ${}_1^2H$, și nucleele de tritiu, ${}_1^3H$, pot „fuziona" pentru a forma nuclee de heliu, ${}_2^4He$, și un neutron.

$${}_1^2H + {}_1^3H \longrightarrow {}_2^4He + {}_0^1n \qquad \Delta H = -4{,}05 \times 10^7 \text{ kcal}$$

Cîte grame de hidrogen ar trebui arse (rezultînd apă în stare de vapori) pentru a pune în libertate aceeași cantitate de energie cu aceea degajată prin fuziunea unui mol (2 grame) de nuclee de ${}_1^2H$ cu un mol (3 grame) de nuclee de ${}_1^3H$? Exprimați răspunsul în tone.

Răspuns

Un mol de H_2 care arde formînd $H_2O(g)$ degajă 57,8 kcal.

$\frac{4{,}05 \times 10^7}{57{,}8}$ moli de H_2 arși la $H_2O(g)$ degajă $4{,}05 \times 10^7$ kcal.

$7{,}01 \times 10^5$ moli de H_2 arși la $H_2O(g)$ degajă $4{,}05 \times 10^7$ kcal.

$(7{,}01 \times 10^5) \times 2{,}02$ g/mol $= 1{,}42 \times 10^6$ g H_2 degajă $4{,}05 \times 10^7$ kcal.

$\frac{1{,}42 \times 10^6 \text{ g}}{1{,}00 \times 10^6 \text{ g/tonă}} = 1{,}42$ tone de H_2 degajă $4{,}05 \times 10^7$ kcal, căldură pusă în libertate prin fuzionarea a 2,00 grame de deuteriu cu 3,00 grame de tritiu.

Scanned with OKEN Scanner

Problema 4

Scrieți ecuațiile pentru următoarele reacții:

(a) dezintegrarea beta a $^{253}_{98}Cf$,

(b) dezintegrarea alfa a $^{253}_{100}Fm$,

(c) formarea de $^{120}_{50}Sn$ prin emisie de pozitroni dintr-un izotop al stibiului.

Răspuns

(a) $^{253}_{98}Cf \longrightarrow {}^{253}_{99}Es + {}^{0}_{1}e$

(b) $^{253}_{100}Fm \longrightarrow {}^{249}_{98}Cf + {}^{4}_{2}He$

(c) $^{120}_{51}Sb \longrightarrow {}^{120}_{50}Sn + {}^{0}_{+1}e$

Problema 5

Timpul de înjumătățire al $^{253}_{100}Fm$ este 4,5 zile. Cît va mai rămîne dintr-un mol de fermiu după 13,5 zile (trei timpi de înjumătățire)?

Răspuns

Fiecare timp de înjumătățire consumă jumătate din materialul care rămîne. După trei timpi de înjumătățire rămîne $(1/2)^3$ sau 1/8 din proba inițială. Astfel, vor rămîne 1/8 moli.

Problema 6

Timpul de înjumătățire al $^{125}_{53}I$ este 60 zile. Ce procent din radioactivitatea inițială se va găsi după 360 zile?

Răspuns

În 360 zile se vor scurge 6 timpi de înjumătățire.

Fracțiunea rămasă va fi: $\left(\frac{1}{2}\right)^6 = \frac{1}{2^6} = \frac{1}{64}$

$(1/64)(100) = 1{,}5\%$.

Problema 7

Nuclidul $^{14}_{6}C$ suferă dezintegrarea beta.

(a) Ce nuclid stabil se va forma?

(b) Demonstrați bilanțul electronic al ecuației.

(c) Diferența de masă dintre reactanți și produși este $1{,}66 \times 10^{-4}$ g/mol. Calculați energia totală, în kcal, degajată în acest proces.

Răspuns

(a) $^{14}_{6}C \longrightarrow {}^{14}_{7}N + {}^{0}_{-1}e$

(b) $^{14}_{6}C$ are 6 electroni

$^{14}_{7}N$ are 7 electroni

Scanned with OKEN Scanner

Numărul de electroni nu va fi egal decît dacă atomul de azot va avea o sarcină negativă sau dacă se vor absorbi electroni din mediu.

(c) $E = mc^2 = (1{,}66 \times 10^{-4}\ \text{g/mol})(3 \times 10^{10}\ \text{cm/s})^2(2{,}4 \times 10^{-11}\ \text{kcal/erg})) =$
$= 3{,}6 \times 10^{6}\ \text{kcal/mol}$

Factorul de conversie erg la kcal ($2{,}4 \times 10^{-11}$) este dat în Manual la p. 422.

Problema 8

Prin fisiunea uraniului se formează o varietate de produşi de fisiune, inclusiv praseodim, Pr. Dacă procesul prin care se formează praseodimul duce la ${}^{147}_{59}\text{Pr}$ şi trei neutroni, care este celălalt produs nuclear?

$$^{235}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{147}_{59}\text{Pr} + \ ? \ + 3\ {}^{1}_{0}n$$

Răspuns

Indicii reprezintă numărul de protoni. Plecăm de la 92 (din nucleul uraniului), 59 se atribuie nucleului praseodimului. Protonii rămaşi (92—59 = = 33) se află în celălalt produs. Elementul 33 este arsenul, As. Cifrele scrise ca puteri reprezintă numărul total de nucleoni. Plecăm de la 235 + 1 = 236. Dintre aceştia, praseodimului îi revin 147, iar cei trei neutroni mai consumă încă 3. Nucleonii rămaşi se află în nucleul arsenului.

$$236 - 147 - 3 = 86$$

Produsul este izotopul arsenului ${}^{86}_{33}\text{As}$.

Problema 9

La ${}^{16}_{8}\text{O}$, diferenţa de masă dintre produşii şi reactanţii din ecuaţia

$$8\ {}^{1}_{1}\text{H} + 8\ {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{16}_{8}\text{O}$$

este 0,137 g/mol. Calculaţi energia de legătură per nucleon de ${}^{16}_{8}\text{O}$ în kcal/mol

Răspuns

$E = mc^2 = (0{,}137\ \text{g/mol})(3 \times 10^{10}\ \text{cm/s})^2(2{,}4 \times 10^{-11}\ \text{kcal/erg}) =$
$= 2{,}96 \times 10^{9}\ \text{kcal/mol}$

${}^{16}_{8}\text{O}$ conţine 16 nucleoni, astfel încît energia de legătură per nucleon este

$$\frac{2{,}96 \times 10^{9}}{16} = 1{,}85 \times 10^{8}\ \text{kcal/mol de nucleoni}$$

Problema 10

Care din următoarele reacţii este mai probabil să aibă un efect caloric ΔH de —505 kcal? Care ar avea $-1{,}7 \times 10^{6}$ kcal? Care ar avea +7,2 kcal?

(a) $\text{UF}_6(l) \longrightarrow \text{UF}_6(g)$ $\qquad \Delta H = \ ?$

(b) $\text{U(s)} + 3\ \text{F}_2(g) \longrightarrow \text{UF}_6(l)$ $\qquad \Delta H = \ ?$

(c) $^{238}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{239}_{92}\text{U}$ $\qquad \Delta H = \ ?$

Scanned with OKEN Scanner

Răspuns

(a) $+7{,}2$ kcal	o transformare de fază
(b) -505 kcal	o reacție chimică
(c) $-1{,}7 \times 10^6$ kcal	o reacție nucleară

Problema 11

O bucată de lemn obținută recent dintr-o plantă vie conține carbon având o radioactivitate de $15{,}2 \pm 0{,}1$ particule beta/min/gram. Ce vîrstă va avea o probă care dă 3,8 particule beta/min/gram?

Răspuns

Proba veche are $3{,}8/15{,}2 = 0{,}25$ sau 1/4 din radioactivitatea probei recente de carbon. Un sfert de activitate rămîne după 2 timpi de înjumătățire, ceea ce pentru ^{14}C înseamnă $2(5570) = 11\,140$ ani

Eroarea valorii 3,8 este 1 la 38; deci vîrsta probei este

$11\,100 \pm 250$ ani

Scanned with OKEN Scanner

MASELE ATOMICE INTERNAȚIONALE

DENUMIRE	SIMBOL	NUMĂR ATOMIC	MASA ATOMICĂ
Actiniu	Ac	89	(227)
Aluminiu	Al	13	27,0
Americiu	Am	95	(243)
Antimoniu	Sb	51	121,8
Argint	Ag	47	107,9
Argon	Ar	18	39,9
Arsen	As	33	74,9
Astatin	At	85	(210)
Aur	Au	79	197,0
Azot	N	7	14,01
Bariu	Ba	56	137,3
Beriliu	Be	4	9,01
Berkeliu	Bk	97	(247)
Bismut	Bi	83	209,0
Bor	B	5	10,8
Brom	Br	35	79,9
Cadmiu	Cd	48	112,4
Calciu	Ca	20	40,1
Californiu	Cf	98	(251)
Carbon	C	6	12,01
Ceriu	Ce	58	140,1
Cesiu	Cs	55	132,9
Clor	Cl	17	35,5
Cobalt	Co	27	58,9
Crom	Cr	24	52,0
Cupru	Cu	29	63,5
Curiu	Cm	96	(247)
Disprosiu	Dy	66	162,5
Einsteiniu	Es	99	(254)
Erbiu	Er	68	167,3
Europiu	Eu	63	152,0
Fier	Fe	26	55,8
Fermiu	Fm	100	(253)
Fluor	F	9	19,0
Fosfor	P	15	31,0
Franciu	Fr	87	(223)
Gadoliniu	Gd	64	157,2
Galiu	Ga	31	69,7
Germaniu	Ge	32	72,6
Hafniu	Hf	72	178,5
Hahniu	Ha	105	(262)
Heliu	He	2	4,00
Hidrogen	H	1	1,008
Holmiu	Ho	67	164,9
Indiu	In	49	114,8
Iod	I	53	126,9
Iridiu	Ir	77	192,2
Kripton	Kr	36	83,8
Lantan	La	57	138,9
Lawrenciu	Lr	103	(259)
Litiu	Li	3	6,94
Luteţiu	Lu	71	175,0
Magneziu	Mg	12	24,3
Mangan	Mn	25	54,9
Mendeleviu	Md	101	(256)
Mercur	Hg	80	200,6
Molibden	Mo	42	95,9
Neodim	Nd	60	144,2
Neon	Ne	10	20,2
Neptuniu	Np	93	(237)

Scanned with OKEN Scanner

Nichel	Ni	28	58,7
Niobiu	Nb	41	92,9
Nobeliu	No	102	(253)
Osmiu	Os	76	190,2
Oxigen	O	8	16,00
Paladiu	Pd	46	106,4
Platină	Pt	78	195,1
Plumb	Pb	82	207,2
Plutoniu	Pu	94	(242)
Poloniu	Po	84	210
Potasiu	K	19	39,1
Praseodim	Pr	59	140,9
Prometiu	Pm	61	(145)
Protactiniu	Pa	91	(231)
Radiu	Ra	88	(226)
Radon	Rn	86	(222)
Reniu	Re	75	186,2
Rodiu	Rh	45	102,9
Rubidiu	Rb	37	85,5
Ruteniu	Ru	44	101,1
Rutherfordiu	Rf	104	(261)
Samariu	Sm	62	150,4
Scandiu	Sc	21	45,0
Seleniu	Se	34	79,0
Siliciu	Si	14	28,1
Sodiu	Na	11	23,0
Staniu	Sn	50	118,7
Stronțiu	Sr	38	87,6
Sulf	S	16	32,1
Taliu	Tl	81	204,4
Tantal	Ta	73	180,9
Technețiu	Tc	43	(99)
Telur	Te	52	127,6
Terbiu	Tb	65	158,9
Titan	Ti	22	47,9
Toriu	Th	90	(232)
Tuliu	Tm	69	168,9
Uraniu	U	92	(238)
Vanadiu	V	23	50,9
Wolfram	W	74	183,9
Xenon	Xe	54	131,3
Yterbiu	Yb	70	173,0
Ytriu	Y	39	88,9
Zinc	Zn	30	65,4
Zirconiu	Zr	40	91,2

Masele atomice se bazează pe $^{12}C = 12{,}000$
Cifrele din paranteze indică numerele de masă ale celui mai stabil izotop.

Scanned with OKEN Scanner

Traducător : CĂLIN STOICESCU

Redactor: DELIA IACOB
Tehnoredactor: CONSTANTIN IORDACHE
Coli de tipar: 41 Bun de tipar 16.05.1983

Tiparul executat sub comanda
nr. 1386 la
Intreprinderea poligrafică
„13 Decembrie 1918"
Str. Grigore Alexandrescu 89—97,
București,
Republica Socialistă România

Scanned with OKEN Scanner

CHIMIE: EXPERIENȚE ȘI PRINCIPII — GHIDUL PROFESORULUI, cuprinde indicații cu caracter pedagogic asupra modului în care trebuie prezentat elevului noțiunile cuprinse în Manual, a îmbinării aspectelor experimentale cu teoria, a metodei deductive de stabilire a regularităților celor mai generale, a succesiunii de prezentare a materialului didactic. Ghidul Profesorului mai cuprinde la fiecare capitol în parte un material suplimentar, destinat exclusiv profesorilor, în care se reactualizează aspectele teoretice ale principiilor chimice în lumina celor mai recente descoperiri științifice.

EDITURA ȘTIINȚIFICĂ ȘI ENCICLOPEDICĂ

Lei 49

100025121700260

Scanned with OKEN Scanner